N° d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

René LALAUZE

Chef de Travaux à l'E.N.S.M.S.E.

CINETIQUE DE REACTION DE L'OXYGENE SUR DES ALLIAGES MONOPHASES, OXYDATION DES ALLIAGES DE NICKEL ET DE NIOBIUM

Soutenue le 8 février 1973, devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON — *Président*

L. BONNETAIN
J. GILBERT
M. SOUSTELLE
} *Examinateurs*

N° d'ordre

THESE

présentée
A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

René LALAUZE

Chef de Travaux à l'E.N.S.M.S.E.

CINETIQUE DE REACTION DE L'OXYGENE SUR DES ALLIAGES MONOPHASES, OXYDATION DES ALLIAGES DE NICKEL ET DE NIOBIUM

Soutenue le 8 février 1973, devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON — *Président*

L. BONNETAIN
J. GILBERT
M. SOUSTELLE
} *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma femme,

A mes enfants

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534920_0019

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémélologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique Industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies Infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique Hétérogène de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma gratitude à Monsieur M. SOUSTELLE, Maître de Recherche, sous la direction duquel j'ai réalisé ce travail, ainsi que ma profonde reconnaissance pour les précieux conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur J. GILBERT qui m'a permis de mener à bien ce travail et qui a aimablement accepté de faire partie de ce jury.

Tous mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur J. BESSON qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, et à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, qui a accepté d'en être membre.

Que Messieurs L. NELTNER, Directeur honoraire, et L. VIELLEDENT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'appui matériel qu'ils m'ont accordé.

Je remercie Monsieur le Professeur E. BONNIER et Monsieur J. DRIOLE qui m'ont aimablement fourni les échantillons, ainsi que Monsieur le Professeur J.C. COLSON et Messieurs P. POYET et D. DI BENEDETTO pour leur collaboration dans les problèmes d'analyse.

Mes remerciements s'adressent enfin à tous mes camarades de laboratoire pour leur fructueuse et amicale collaboration scientifique et technique.

- INTRODUCTION -

Lorsque le produit de la réaction d'un gaz sur un solide métallique est un composé solide stable dans les conditions expérimentales, sa présence à la surface du métal ne permet plus un contact direct entre les deux réactants. Dans certains cas, le produit formé assure un effet protecteur complet et la réaction s'arrête. Mais il en est rarement ainsi et généralement le gaz ou le métal diffuse à travers le produit formé, ce qui permet à la réaction de se poursuivre. La cinétique du processus est alors réglée par la vitesse des étapes successives qui décrivent cette diffusion, chacune d'elles peut être schématisée par le saut d'une particule dans le réseau cristallin.

On peut alors distinguer deux cas :

- L'élément gazeux a un coefficient de diffusion supérieur à celui de l'élément métallique. Le produit formé croît au détriment de la matrice métallique et la zone diffusionnelle se limite à la couche formée.

- L'élément gazeux a un coefficient de diffusion inférieur à celui de l'élément métallique. Le produit formé croît par l'extérieur de l'oxyde et il est naturel d'envisager une diffusion dans le produit formé et dans la matrice métallique alors constituée par des atomes métalliques et des lacunes. Cette diffusion dans la matrice métallique permet de rendre compte de la consommation du métal.

Si la diffusion dans la matrice joue un rôle important sur la vitesse du processus, elle peut également intervenir sur la nature et la localisation des produits formés à partir d'un alliage.

La réactivité des différents éléments alliés avec le gaz est en effet déterminée par les conditions thermodynamiques de l'expérience.

Ces conditions font intervenir la fraction atomique de chaque élément dans l'alliage. Il s'ensuit que la diffusion d'un ou plusieurs éléments dans la matrice métallique, modifiant le profil des concentrations, peut faire varier les conditions thermodynamiques et par suite la nature des produits formés.

On conçoit ainsi l'importance de la nature des milieux diffusionnels sur les processus cinétiques.

Cela nous a conduits à élaborer un modèle de diffusion mixte dans les deux milieux en tenant compte de la consommation du métal au coeur de l'échantillon où se crée un évidement.

Ce modèle valable pour les métaux purs s'applique à des alliages binaires monophasés qui subissent une oxydation sélective des éléments.

Du point de vue expérimental, nous nous sommes attachés à obtenir le maximum de renseignements relatifs d'une part à la composition et à la localisation des produits formés, et d'autre part à l'influence de la teneur en éléments de la matrice métallique.

Ce travail comportera deux parties :

- Une partie théorique qui développe la théorie des sauts élémentaires jusqu'au coeur du métal, avec une application aux alliages.

- Une partie expérimentale qui traite des résultats cinétiques et morphologiques acquis sur l'oxydation d'alliages de nickel-niobium monophasés.

1re Partie

ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION DE L'OXYGENE SUR DES METAUX PURS ET SUR DES ALLIAGES MONOPHASES

CHAPITRE I

- GENERALITES SUR LES REACTIONS HETEROGENES GAZ-METAL -

Au cours des dix dernières années, les réactions hétérogènes du type Métal + Gaz → Solide, ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques. La réaction complète qui s'interprète par la présence de défauts à la stoechiométrie dans le produit formé, n'est pas une réaction élémentaire. Pour formuler des expressions de vitesse et des influences de la pression du gaz réactant, les auteurs ont cherché des modèles susceptibles de décomposer cette réaction en une série de processus élémentaires.

Nous avons regroupé l'essentiel de ces travaux dans deux paragraphes, à savoir :

- La théorie classique (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)
- La théorie des sauts élémentaires (8, 9, 10).

Dans l'ensemble de ce travail, nous adopterons la terminologie de J. BESSON (2).

I - THEORIE CLASSIQUE

Pour la réaction globale, on admet la superposition des quatre processus élémentaires suivants :

- Adsorption du gaz, qui peut être dissociative.
- Demi-réaction d'interface externe : solide formé - gaz.
- Diffusion de particules notées δ à travers le solide formé MG ; ces particules δ sont souvent supposées électriquement neutres et non dissociées.
- Demi-réaction d'interface interne : solide formé - métal.

A - L'adsorption

Le modèle thermodynamique adopté est celui d'une solution de sites libres s non volatils et du composé binaire d'adsorption G-s .

A l'équilibre, ce modèle conduit à l'isotherme de Langmuir.

Pour un gaz monoatomique, la réaction d'adsorption s'écrit :

$$G + s \rightleftarrows G\text{-}s$$

Si θ_∞ représente la fraction de sites occupés à l'équilibre, il vient :

$$\theta_\infty = \frac{KP}{1 + KP}$$

K est la constante d'équilibre d'adsorption ; P est la pression du gaz.

B - Les demi-réactions d'interface

Le plus souvent, le produit formé est un composé ionique non stoechiométrique. Dans ce cas, on suppose qu'un seul type de défauts prédomine dans le réseau et que le nombre de ces défauts est en quantité assez faible pour qu'on puisse leur appliquer les lois des solutions diluées.

Ces défauts peuvent diffuser dans le produit formé. Le sens de la diffusion et la nature des réactions d'interface dépendent du type de solide formé. En adoptant la classification de Wagner (11), quatre types de solide peuvent être envisagés.

1) Le produit formé est un semi-conducteur de type n à cations interstitiels noté : $M_{1+x}G$.

Le défaut est constitué par l'ensemble :

$$\delta \equiv \left| (M^+)^+, (e^-)^- \right|$$

D'après sa nature, la particule δ est formée à l'interface interne suivant une réaction du type :

$$M \rightarrow \delta$$

Cet excès de métal est consommé à l'interface externe par la réaction :

$$\delta + G\text{-}s \rightleftarrows s$$

Cette écriture simplifiée omet toutes les quantités dont les concentrations peuvent être supposées constantes.

2) Le produit formé est un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques noté : $M\,G_{1-x}$.

Stoéchiométriquement, cela correspond toujours à un excès de métal. Les équations du cas précédent restent valables, mais ici le défaut est défini par :

$$\delta \equiv \left| (\square)^{+}, (e^{-})^{-} \right|$$

3) Le produit formé est un semi-conducteur de type p à anions interstitiels noté : $M\,G_{1+x}$.

Le défaut est constitué par l'ensemble :

$$\delta \equiv \left| (G^{-}_{i})^{-}, (h^{+})^{+} \right|$$

Cette particule est créée à l'interface externe suivant la réaction :

$$G\text{-}s \rightleftarrows \delta + s$$

A l'interface interne, la consommation de δ s'écrit :

$$\delta - M \rightarrow 0$$

4) Le produit formé est un semi-conducteur de type p à lacunes cationiques noté : $M_{1-x}\,G$.

On retrouve des réactions aux interfaces identiques à celles du cas précédent et le défaut s'écrit :

$$\delta \equiv \left| < >_{+}^{-},\ (h^{+})^{+} \right|$$

C - La diffusion

La nature et le sens de diffusion des particules étant définis, soient C la concentration de ces particules δ par unité de volume dans un plan perpendiculaire à la direction de diffusion, et X l'abscisse de l'interface d'arrivée de ces particules. Le flux J_X à l'interface X est donné par la loi de Fick.

$$J_x = - D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_X$$

On admet l'hypothèse de l'état quasi stationnaire :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_X \neq 0$$

La deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_X = \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_X \neq 0$$

ce qui entraîne :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_X = \text{constante}$$

Cela signifie que le flux est le même en chaque point de la couche. Si C_X et C_0 désignent respectivement la concentration en défauts aux interfaces d'arrivée et de départ, il vient :

$$J_X = D \frac{C_0 - C_X}{X}$$

Chaque étape étant supposée élémentaire, toutes les réactions précédemment écrites obéissent au principe de Vant'Hoff, et fournissent les lois cinétiques relatives à chaque étape prise séparément. A partir de ces expressions de vitesse, il est possible d'établir un système d'équations différentielles dont la résolution conduit à la loi cinétique de la réaction globale.

Ce modèle concret, d'une exploitation aisée pour les cas purs et certains régimes mixtes, conduit à des expressions de vitesse satisfaisantes. Toutefois, si l'adsorption (12) (13) peut effectivement être considérée élémentaire, ce modèle ne permet pas de mettre en évidence la nature du complexe activé pour les demi-réactions d'interface.

Ce fait a suscité de nouveaux travaux concernant le choix d'un modèle. Il en a découlé la théorie des sauts élémentaires.

II - LA THEORIE DES SAUTS ELEMENTAIRES

Nous avons que pour les réactions du type métal + gaz il y a nécessairement un déplacement de particules dans le réseau cristallin généralement bien défini. Ce déplacement assure la mise en contact des réactants et permet à la réaction de se poursuivre.

L'étape élémentaire la plus simple que l'on puisse envisager, est le saut d'une particule dans le réseau cristallin. Ce saut s'effectue dans une direction perpendiculaire aux interfaces métal-oxyde et oxyde-métal. Trois types de sauts peuvent être décrits :

a) La particule se déplace sur des positions normales du réseau :

$$N \rightarrow N$$

b) La particule se déplace sur des positions interstitielles du réseau :

$$I \rightarrow I$$

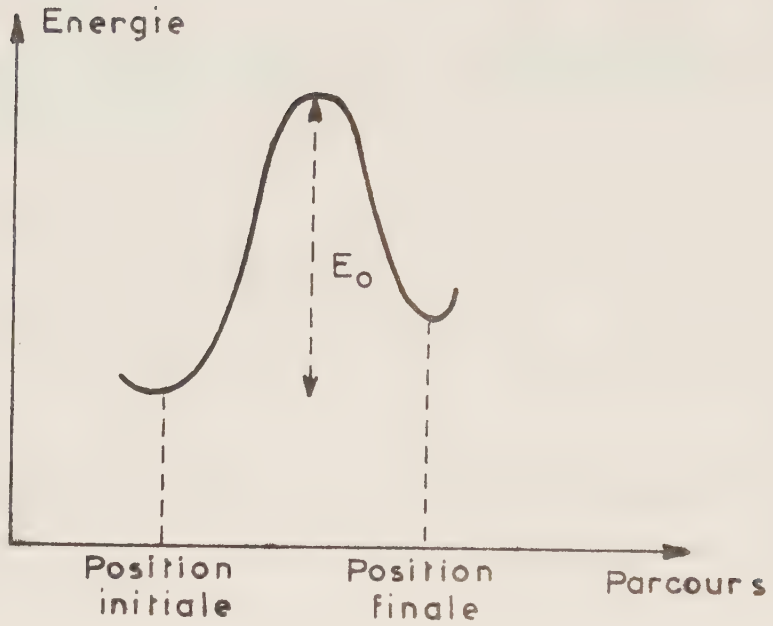


Fig. I_1

c) La particule passe d'une position normale à une position interstitielle du réseau ou inversement :

$$N \rightarrow I \qquad \text{ou} \qquad I \rightarrow N$$

Dans un réseau cubique simple que nous avons adopté tout au long de cet exposé, la longueur du saut est égale au paramètre du réseau.

D'autre part, il y a lieu de signaler que si la particule diffusante est une lacune, sa position dite normale est une position interstitielle par rapport au réseau des lacunes dans un cristal parfait.

Enfin le saut peut se produire à l'intérieur de la même matrice solide. On a alors une succession de sauts homogènes, les sauts hétérogènes assurent le passage d'une matrice solide à une autre à travers l'interface. Le caractère hétérogène se traduit soit par des sauts de natures différentes par rapport à ceux qui ont lieu dans la matrice initiale, soit par des variations de l'énergie d'activation du fait d'un environnement différent pour la particule dans les deux milieux considérés.

Ce modèle bien adapté aux phénomènes de diffusion a été justifié pour les réactions aux interfaces par de récents travaux que nous développerons ultérieurement.

Du point de vue cinétique, chaque étape élémentaire fait apparaître nécessairement un complexe activé pour lequel la théorie des vitesses absolues (14) doit s'appliquer. Par analogie avec les calculs d'Eyring relatifs à des réactions de type moléculaire, nous nous sommes proposés d'expliciter l'expression de la vitesse du saut.

A - Vitesse d'un saut élémentaire

Quel que soit le type de saut envisagé, la particule en mouvement devra franchir une barrière de potentiel, l'allure de la courbe donnant l'énergie en fonction de la distance est donnée par la figure (I-1).

La vitesse du processus élémentaire est donnée par le nombre de particules en positions activées qui franchissent la barrière de potentiel par unité de temps. Si C^* désigne le nombre de particules activées par unité de surface et dans un plan parallèle aux interfaces et si τ est la durée de vie d'une telle particule, la vitesse par unité de surface sera :

$$v = \frac{C^*}{\tau} \qquad (I,1)$$

Si $\overline{\dot{x}}$ désigne la vitesse moyenne de déplacement de la particule activée, et l la largeur d'une zone située au sommet de la barrière, et à l'intérieur de laquelle la particule reste activée, on a :

$$\tau = \frac{l}{\overline{\dot{x}}} \qquad (I,2)$$

D'après la loi de distribution de Maxwell Boltzman, la probabilité pour qu'une particule ait dans une direction donnée x une vitesse comprise entre $\dot{x}$ et $\dot{x} + d(\dot{x})$ est proportionnelle à

$$\exp\left|-\frac{m\,\dot{x}^2}{2\,kT}\right| d(\dot{x})$$

On calcule donc la vitesse moyenne en écrivant :

$$\overline{\dot{x}} = \frac{\int_0^{\infty} \dot{x} \exp\left|-\frac{m\,\dot{x}^2}{kT}\right| d(\dot{x})}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left|-\frac{m\,\dot{x}^2}{kT}\right| d(\dot{x})}$$

L'intégration donne :

$$\overline{\dot{x}} = \left|\frac{kT}{2\Pi m}\right|^{1/2} \qquad (I,3)$$

Ainsi pour des particules de masse atomique 50 et à la température de 500 K, la vitesse moyenne est égale à $1{,}1.10^4$ cm/s. Devant des valeurs aussi faibles, on peut admettre que la particule en mouvement a toujours une énergie cinétique très faible et on peut négliger les effets quantiques (15).

Pour calculer la largeur l du sommet de la barrière, nous considérerons que la particule activée ne doit avoir aucun degré de liberté de translation dans la direction du mouvement, car une translation dans cette direction fait perdre le caractère activé de la particule. Cela signifie que la fonction de partition correspondante est égale à l'unité (16).

$$f_T = \frac{\sqrt{2\Pi mkT}}{h} \times l = 1$$

d'où

$$l = \frac{h}{\sqrt{2\Pi mkT}} \qquad (I,4)$$

l'expression de la vitesse devient :

$$v = \frac{kT}{h} C^* \qquad (I,5)$$

Désignons par C_1 le nombre de particules par unité de surface et en positions initiales. Pour qu'une particule soit activée, il faut qu'elle acquiert une énergie de vibration dans la direction de déplacement supérieure ou égale à E_0. De ce fait, le nombre de particules activées C^* peut être relié à C_1 par la relation :

$$C^* = C_1 \exp \left| - E_0/RT \right| \qquad (I,6)$$

Cette expression suppose que toute l'énergie de vibration se concentre sur une seule vibration. Dans le cas général où l'énergie se répartit sur n modes de vibrations, l'expression de C^* devient (16) :

$$C^* = C_1 \left| \frac{E_0}{RT} \right|^{n-1} \frac{\exp \left| - E_0/RT \right|}{(n-1)} \qquad (I,7)$$

Or, pour une particule diffusante, le nombre de degrés de liberté n est inférieur ou égal à 3.

Pour $n = 3$, l'expression (I,7) s'écrit :

$$C = C_1 \left| \frac{E_0}{4\ RT} \right|^2 \exp \left| - E_0/RT \right|$$

ne différant que de très peu de la relation (I,6); nous supposerons cette dernière applicable.

Après avoir envisagé les conditions énergétiques nécessaires au passage de la barrière de potentiel, il nous reste à considérer l'état d'occupation de l'état final. La particule activée ne peut atteindre sa position finale que si cette position est libre. De ce fait, l'expression de la vitesse de saut doit être corrigée par un facteur de probabilité F qui traduit l'état d'occupation.

Compte tenu des expressions (I,5) et (I,6), la vitesse de saut s'exprime par :

$$v = F \frac{kT}{h} C_1 \exp \left| - E_0/RT \right| \qquad (I,8)$$

B - Les processus de diffusion (8)

Soit C_J le nombre de particules par unité de surface dans le $J^{ème}$ plan de diffusion. La variation de ce nombre est la résultante de deux sauts inverses. Compte tenu de l'expression de vitesse précédemment définie, cette variation s'écrit :

$$\frac{dC_J}{dt} = - \vec{k}_J C_J + \overleftarrow{k}_J C_{J+1} + \vec{k}_{J-1} C_{J-1} - \overleftarrow{k}_{J-1} C_J \qquad (I,9)$$

Si n est le nombre de plans diffusionnels, la réaction se décrit par un système d'équations différentielles à n équations du type (I,9). La diffusion se produisant dans la même matrice solide, tous les sauts sont de même nature à l'exception des deux sauts extrêmes qui traduisent une réaction hétérogène. Cela entraîne un profil uniforme pour E_0 et la loi de Fick simplifiée est applicable. D'autre part, si on admet un état stationnaire, il est nécessaire d'avoir des constantes de vitesses k_J égales entre elles, et la condition de stationnarité s'écrit :

$$C_J = \frac{C_{J-1} + C_{J-1}}{2}$$

ce qui traduit un gradient de concentration linéaire et l'on retrouve une loi cinétique identique à celle obtenue par la théorie classique pour un cas pur de diffusion.

C - Les demi-réactions d'interface externe (9)

Deux problèmes doivent être abordés :

- décrire la réaction par un modèle de sauts,
- expliciter le complexe activé pour chaque saut.

Le modèle moléculaire adopté tient compte de l'existence des deux types de liaisons possibles entre un atome de gaz adsorbé et un semi-conducteur (17) : la liaison faible à un seul électron, et la liaison forte à deux électrons. L'auteur introduit aussi le fait qu'il y a une affinité entre le gaz et les sites métalliques qui vont réagir chimiquement entre eux. Il suppose donc que les sites d'adsorption sont exclusivement constitués par les cations métalliques superficiels du réseau et notés $< M^+ >^o_{+s}$.

Pour un produit formé de type n à excès de cations, le schéma réactionnel suivant est proposé *(Figure I-2)* :

- La réaction d'adsorption se fait par une liaison à un seul électron, seul le gaz faiblement chimisorbé est en équilibre direct avec la phase gazeuse. La réaction s'écrit :

$$G + < M^+ >^o_{+s} \rightleftarrows |G_a, < M^+ >^o_{+s}|$$

G_a désigne le gaz faiblement chimisorbé.

- La présence simultanée d'un défaut δ au voisinage de la surface externe et de l'atome faiblement lié va entraîner un déplacement électronique suivant le trajet :

$$\delta, \quad < M^+ >^o_{+s}, \quad G_a \longrightarrow$$

G_a est en effet un accepteur d'électrons et δ constitué par l'ensemble $|< M^{\cdot} >^{o}_{+s}, (e^-)^-|$ est un donneur d'électrons.

Ce déplacement induit dans un premier temps le complexe activé :

$$< M^+ >^{o}_{+\delta} \xrightarrow{e^-} < M^{2+} >^{+}_{+s} \xrightarrow{e^-} G_a$$

puis le passage à l'état :

$$< M^+ >^{o}_{+\delta} \longrightarrow < M^+ >^{o}_{+s} \longrightarrow < G^- >^{o}_{-s}$$

Cette étape qui se traduit par l'équation :

$$|G_a, < M^+ >^{o}_{+s}| + \delta \rightleftarrows |< G^- >^{o}_{-s} + < M^+ >^{o}_{+}| + < >^{-}_{+s} + (M^+)^{+}_{o\delta} \qquad (I,10)$$

se caractérise par le saut d'une particule : l'électron. L'apparition d'une lacune en surface est liée à la création d'un anion superficiel.

Dans une deuxième étape, le défaut cationique $(M^+)^{+}_{o\delta}$ se déplacera de sa position interstitielle vers la lacune superficielle suivant le schéma réactionnel :

$$(M^+)^{+}_{o\delta} + < >^{-}_{+s} \rightleftarrows < M^+ >^{o}_{+s} \qquad (I,11)$$

Le saut à caractère ionique est du type :

I → N

La demi-réaction externe apparaît comme la superposition de quatre réactions élémentaires opposées deux à deux et pour lesquelles on peut appliquer la théorie des vitesses absolues.

Un raisonnement analogue est illustré par les figures I-3, I-4 et I-5 ; il conduit aux expressions de la vitesse pour les trois autres types de solide.

Ces expressions de vitesse consignées dans le tableau I-A sont identiques à celles calculées par la théorie classique.

Toutefois la demi-réaction externe n'apparait pas comme une réaction élémentaire et c'est seulement dans la mesure où l'on applique le principe de BODEINSTEIN à la cinétique des deux étapes que la réaction se comporte comme une réaction simple pour laquelle s'applique le principe de Vant'Hoff.

D - Les demi-réactions d'interface interne (10)

Quel que soit le type de solide envisagé, les modèles proposés admettent l'existence d'une relation de structure entre le métal M et le produit formé MG au voisinage du métal. Le solide MG croît de manière épitaxique. Ce fait a été vérifié expérimentalement sur des couches minces (18).

La demi-réaction d'interface interne est encore la combinaison de deux sauts : l'un de nature électronique, l'autre de nature ionique. Ces réactions élémentaires schématisées par les figures I-6, I-7, I-8 et I-9 pour les quatre types de solide, conduisent aux mêmes lois cinétiques que celles de la théorie classique *(tableau I-B)*. Mais il y a lieu de signaler que ces expressions font apparaître de nouveaux facteurs importants :

a) Mise en évidence de l'influence de la face cristalline qui apparaît dans le facteur C_0 : C_0 est le nombre total de sites par unité de surface. Ce fait est d'une grande importance pour l'étude de l'oxydation des monocristaux ou d'un alliage qui fait apparaître des concentrations métalliques variables d'un échantillon à l'autre.

b) Si le défaut diffusant est d'origine métallique de type n à cations interstitiels ou de type p à lacunes métalliques, on met en évidence la présence de lacunes dans le métal. Ces lacunes traduisent la consommation du métal et permettent d'envisager une auto-diffusion métallique, ce qui fait que la réaction globale ne se termine pas à l'interface métal-oxyde comme on l'admet généralement.

En conclusion, nous constatons que le problème de principe clairement posé par la théorie classique se voit précisé et élargi par la théorie des sauts élémentaires.

Cet élargissement du problème offre la possibilité d'envisager de nouvelles étapes que nous nous proposons d'expliciter et d'exploiter pour l'étude de la corrosion des métaux et des alliages.

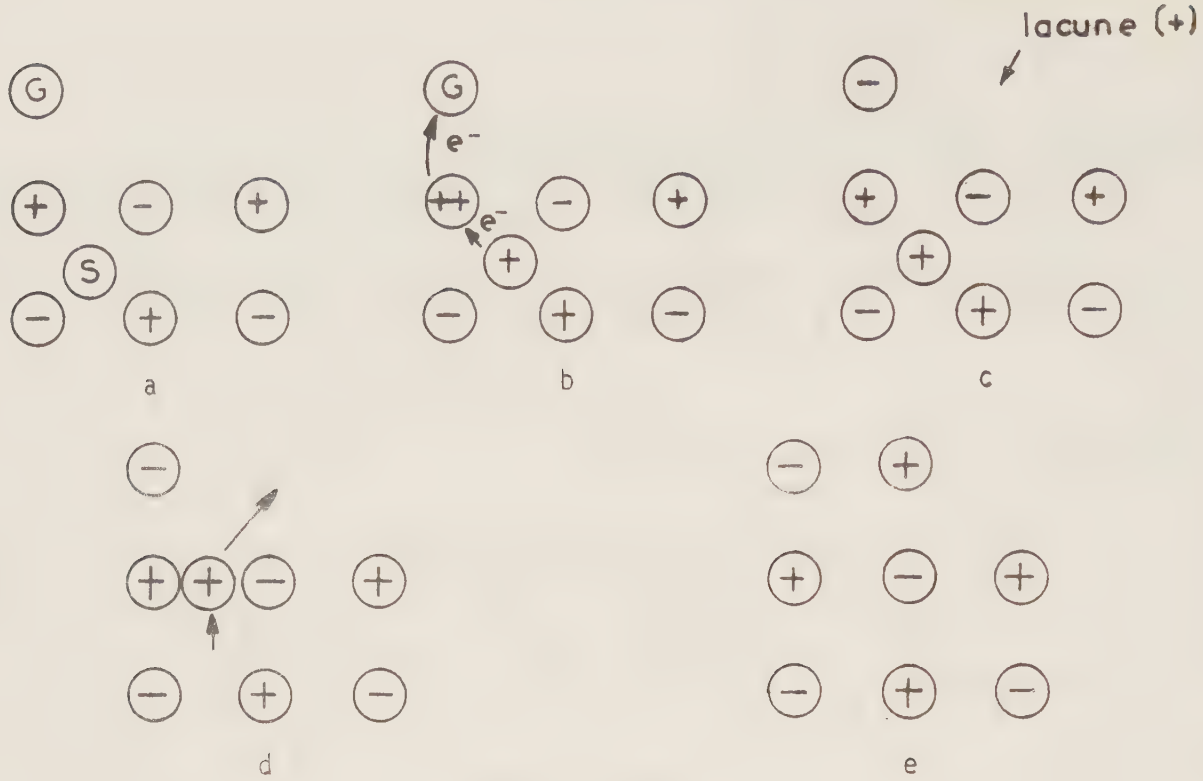


Figure I-2

Solide type n à cations interstitiels

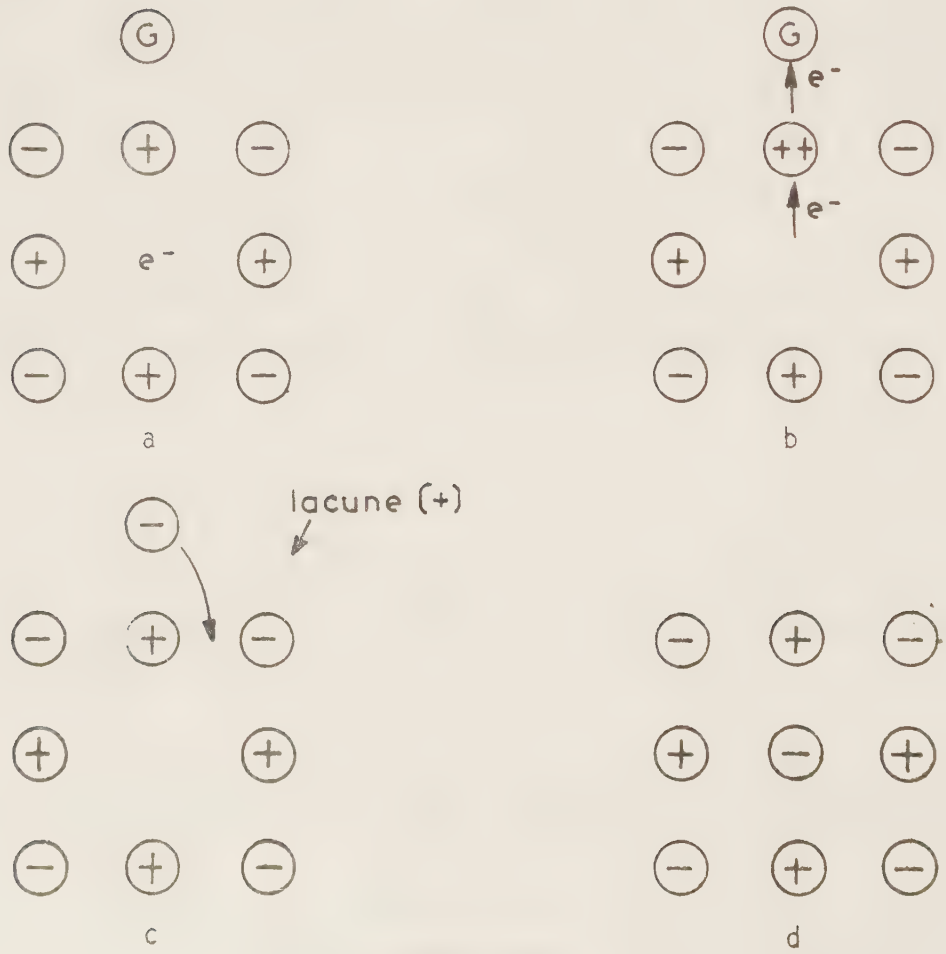


Figure I-3

Solide type n à défauts d'anions

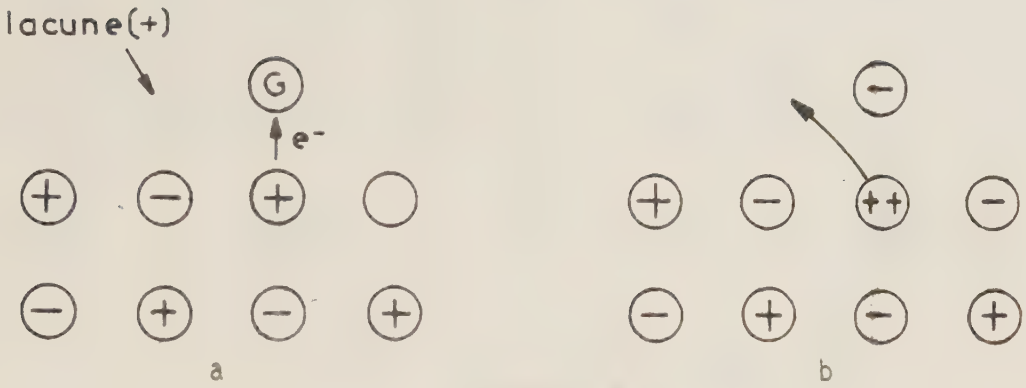


Figure I-4

Solide type p à lacunes cationiques

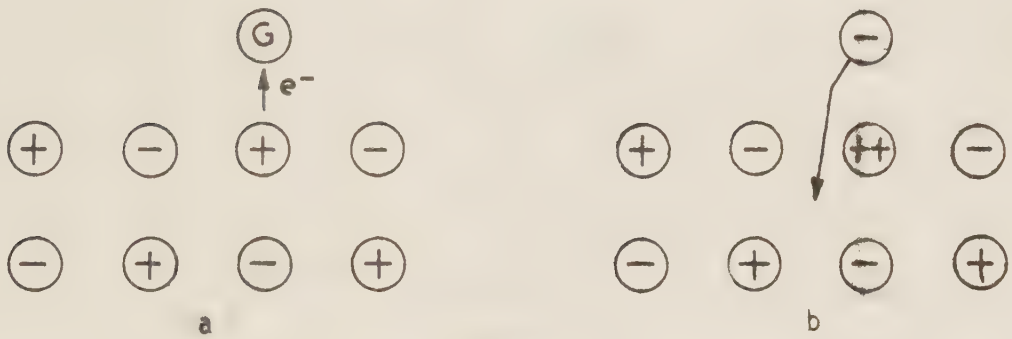


Figure I-5

Solide type n à anions interstitiels

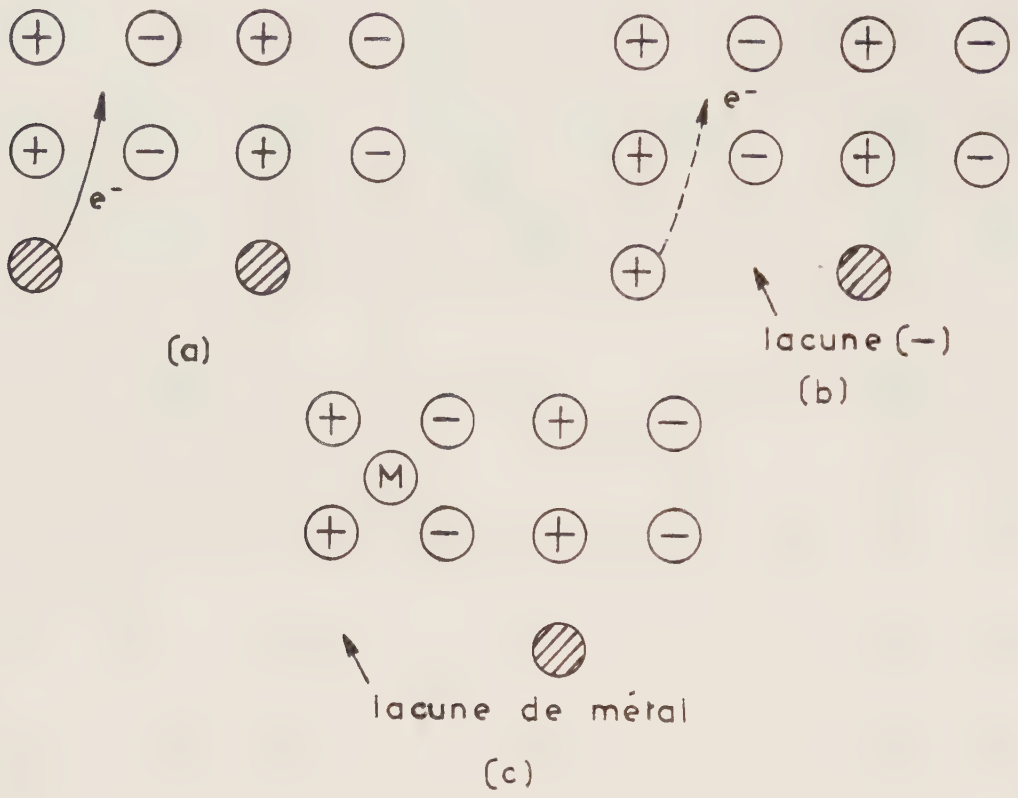


Figure I-6

Solide type n à cations interstitiels

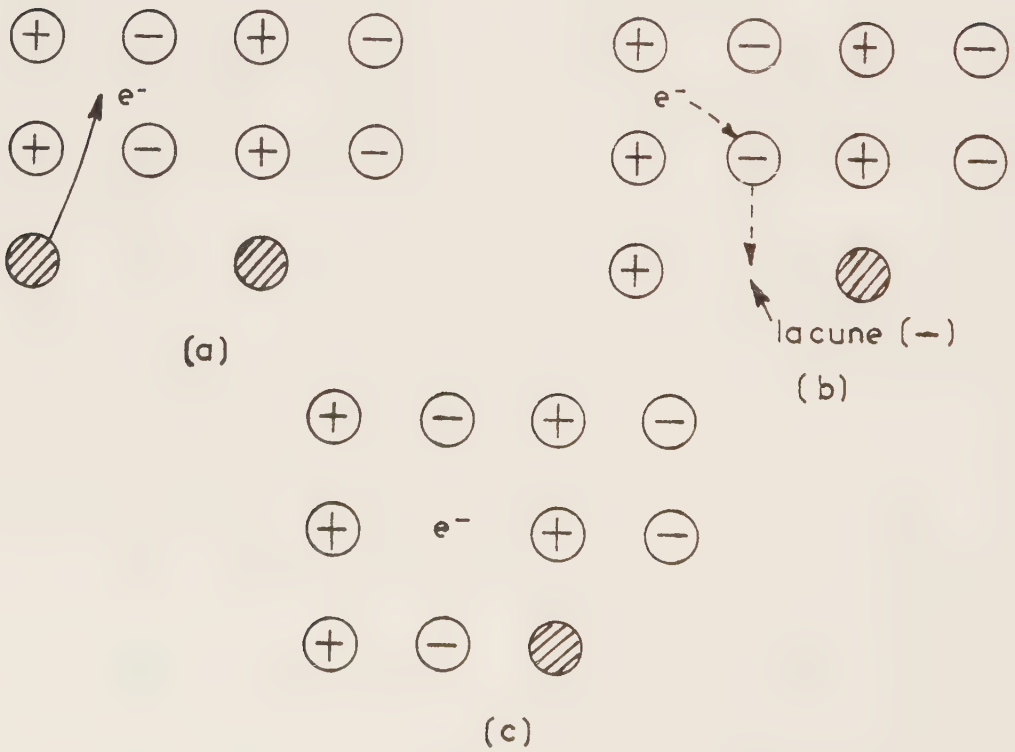


Figure I-7

Solide type n à lacunes anioniques

Figure I-8

Solide type p à anions interstitiels

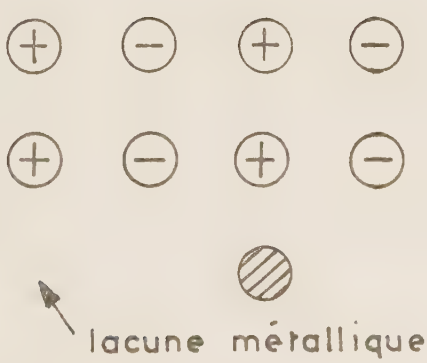


Figure I-9

Solide type p à lacunes anioniques

Tableau I-A

Expression quasi chimique des demi-réactions d'interface

Type de réaction	δ	*Théorie classique*	*Théorie des sauts élémentaires*
I - Externe			
Solide type n		$G\text{-}s + \delta \rightleftarrows s$	$G\text{-}s + \delta \rightleftarrows s$
Solide type p		$G\text{-}s \rightarrow \delta + s$	$G\text{-}s \rightleftarrows \delta + s$
II - Interne			
Solide type n			
à cations interstitiels	$(M^+) + e^-$	$M \rightleftarrows \delta$	$< M >_R \rightleftarrows \delta + < >_R$
à lacunes anioniques	$< >^+_- + e^-$	$M \rightleftarrows \delta$	$M \rightleftarrows \delta$
Solide type p			
à lacunes cationiques	$< >^-_+ + h^+$	$M + \delta \rightleftarrows O$	$< M >_R + \delta \rightleftarrows < >_R + < M^+ >^O_+$
à anions interstitiels	$(G^-) + h^+$	$M + \delta \rightleftarrows O$	$M + \delta \rightleftarrows O$

Tableau I-B

Expression de la vitesse pour les différentes étapes prises séparément

Processus	*Théorie classique*	*Théorie des sauts élémentaires (calcul approché de la méthode des zones)*
Adsorption	Solide type n ou p	Solide type n ou p
	$v = k'P\left(1 - \frac{\theta}{\theta_\infty}\right)$	idem
Diffusion	Solide type n	
	$v = D\frac{C_i - C_e}{X}$	idem
	Solide type p	
	$v = D\frac{C_e - C_i}{X}$	idem
Demi-réaction externe	Solide type n	
	$v_e = k'_e\theta C_e - k''_e(1-\theta)$	idem
	Solide type p	
	$v_e = k'_e\theta - k''_e C_e(1-\theta)$	idem
Demi-réaction interne	Solide type n	Solide type n à cations interstitiels
	$v_i = k'_i - k''_i C_i$	$v_i = k'_i C_m - k''_i \frac{C_o - C_m}{C_o} C_i$
		Solide type n à lacunes anioniques
		$v_i = k'_i . C_o - k''_i . C_i$

Processus	*Théorie classique*	*Théorie des sauts élémentaires (calcul approché de la méthode des zones)*
	Solide type P	Solide type p à lacunes cationiques
	$v_i = k'_i . C_i - k''_i$	$v_i = k'_i \frac{C_i C_m}{C_o} - k''_i (C_o - C_m)$
		Solide type P à anions interstitiels
		$v_i = k'_i C_i - k''_i C_o$

avec $\theta_\infty = \frac{KP}{1 - KP}$

C_i et C_e représentent les concentrations en particules diffusantes aux interfaces interne et externe.

C_o est le nombre total de sites par unité de surface.

C_m est la concentration par unité de surface en métal dans la matrice métallique à l'interface interne.

k'_x et k''_x représentent les constantes de vitesse pour les différents processus x.

CHAPITRE II

- LES REACTIONS DE "COEUR" - (19)

Pour un produit formé de type p à lacunes cationiques ou de type n à cations interstitiels, la présence de lacunes dans le métal à l'interface interne nous amène à considérer l'échantillon comme une solution solide à deux constituants : les atomes métalliques et les lacunes. Il s'établit ainsi un gradient chimique pour les deux espèces considérées, les lacunes vont diffuser à partir de l'interface métal-oxyde jusqu'au coeur du métal.

L'échantillon n'étant pas semi-infini, il est nécessaire d'envisager une étape d'annihilation de ces lacunes. Cette étape est le dernier maillon logique de la réaction globale pour un solide réel. Une telle annihilation se produit à la faveur d'un défaut étendu dans le cristal. Ces défauts étendus ou pièges à lacunes peuvent avoir des origines diverses : pores, fissures, dislocations et à la limite pour un métal parfait le coeur du métal, c'est-à-dire à la demi - épaisseur de la plaque métallique. Un certain nombre de travaux (20) sur la sulfuration par le sulfure d'hydrogène de fil de cuivre de faible diamètre confirme la présence de tels pièges au sein du métal.

Aux interfaces de ces défauts cristallins, le métal est en équilibre avec sa pression de vapeur. La particule diffusante franchira ces interfaces par une réaction de "coeur". Nous nous proposons de définir un modèle et une expression de sa vitesse.

- LA REACTION DE COEUR

Dans un solide élémentaire formé d'atomes M, KRÖGER (21) considère qu'une lacune peut être créée par le déplacement d'un atome, à partir de sa position normale dans le réseau vers une position superficielle.

$$< M >_R \rightleftarrows < >_R + < M >_s$$

avec $< M >_R$ un atome M en position normale et $< M >_s$ un atome en position superficielle.

Jugeant cette écriture incomplète du fait que les atomes qui passent en surface créent en même temps de nouveaux atomes internes dont il ne tient pas compte, il propose compte tenu du fait que le nombre d'atomes de surface ne varie pas :

$$< M >_{R_1} \rightleftarrows < >_R + < M >_{R_2}$$

l'équilibre thermodynamique de la lacune dans le cristal s'écrit donc :

$$0 \rightleftarrows < > \qquad \text{(II,1)}$$

Telle est l'expression que nous avons adoptée comme critère de validité thermodynamique de nos modèles relatifs à la réaction de coeur.

Toutefois on peut préciser que le raisonnement de KRÖGER peut se formuler d'une façon beaucoup plus complète en tenant compte de tous les atomes mis en jeu par la création d'une lacune, à savoir :

$$< M >_{R_1} + < M >_{s_1} \rightleftarrows < M >_{s_2} + < M >_{R_2} + < >_R$$

Cette équation bien équivalente à l'équilibre :

$$0 \rightleftarrows < >$$

est illustrée par la figure (II-1).

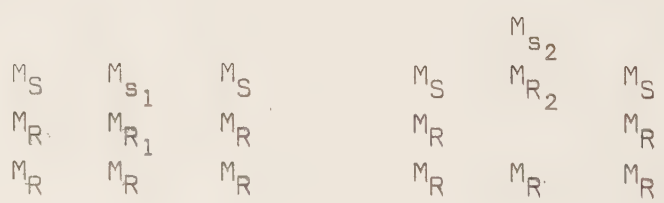


Figure II-1

Cette réaction qui s'interprète par le saut d'une particule ($M_{R_1} \rightarrow M_{s_2}$) est un acte élémentaire. Cependant l'interface métal-piège peut difficilement être assimilé à un plan bidimensionnel d'atomes. Il doit être considéré comme l'ensemble des atomes constituant la dernière couche d'atomes en voie de disparition. La figure II-2 représente le profil d'une telle surface.

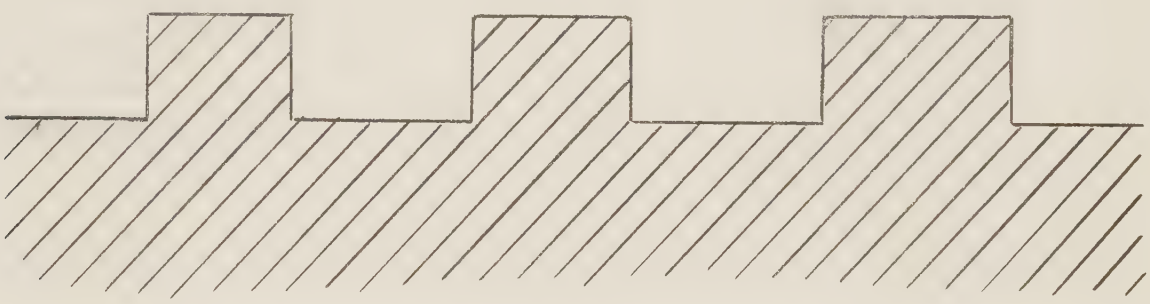


Figure II-2

D'autre part, nous savons que la diffusion s'effectue par une série de sauts élémentaires et homogènes. Etant donné le profil tourmenté de l'interface métal-piège, il est nécessaire de préciser à partir de quel plan atomique perpendiculaire à la direction de saut, cessera la diffusion et où commencera la réaction de "coeur".

Ces considérations nous ont conduits à envisager différentes possibilités pour appliquer l'approximation des zones.

A - Zone à une couche atomique

On admet qu'il y a effectivement diffusion si la lacune est recouverte par plus d'une couche d'atomes. Le dernier saut diffusionnel est celui qui crée une lacune dans un plan recouvert par une seule couche d'atomes.

La réaction d'interface est schématisée par les figures II-3a et II-3b. Ce modèle en une seule étape pour la réaction de coeur est celui qui correspond à l'écriture de KRÖGER, mais ici l'énergie d'activation du saut n'est pas nécessairement la même pour tous les atomes. La présence d'une marche dans le profil de surface (cas de la figure II-3a) peut faciliter ou gêner le saut. L'énergie d'activation qui correspond à l'énergie nécessaire pour le passage d'un atome du

type A entre ses proches voisins est différente pour A_1 et pour A_2 qui n'ont pas le même entourage. De ce fait, nous adopterons pour nos calculs une valeur moyenne de l'énergie d'activation E.

L'expression cinétique de la réaction s'exprime à partir de la théorie des vitesses absolues.

$$v = \frac{kT}{h} F C^*$$

La réaction étant équilibrée, il nous faut étudier successivement les vitesses $\vec{v}$ et $\overleftarrow{v}$ des deux réactions inverses.

1) Réaction directe : Passage de A dans L

L'état initial représente tous les atomes présents sur l'interface métal piège : soit C_{m_s} le nombre de ces atomes par unité de surface.

L'équilibre complexe activé - état initial s'écrit :

$$\vec{C}^* = C_{m_s} \exp |- E/RT|$$

Si C_L est la concentration en lacunes dans la première sous-couche d'atomes :

$$F = \frac{C_L}{C_m}$$

C_m désigne la concentration en atomes dans des plans parallèles aux interfaces réactionnels.

Il vient donc :

$$v = \frac{kT}{h} \frac{C_L \, C_{m_s}}{C_m} \exp |- E/RT|$$

2) Réaction inverse $\overleftarrow{v}$

L'état initial représenté par $C_m - C_L$ donne

$$\overleftarrow{C}^* = (C_m - C_L) \exp\left|-\frac{(E + \Delta H)}{RT}\right|$$

Il est ici plus difficile d'exprimer le facteur probabilité du fait que cette réaction doit être à l'échelle moléculaire une réaction strictement inverse de la précédente. Or la réaction directe dans le cas le plus général fait apparaître une discontinuité sur la surface. C'est le cas de la figure II-3b où l'atome A_2 laisse une position libre lors de son passage dans L. La réaction inverse est donc liée à une discontinuité en surface. En supposant que le profil de surface est en moyenne indépendant du temps, on peut poser :

$$F = \text{constante} = p$$

Il vient alors :

$$\overleftarrow{v} = \frac{kT}{h}(C_m - C_L) \exp\left|-\frac{(E + \Delta H)}{RT}\right| p$$

La vitesse de la réaction globale

$v = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v}$ s'écrit :

$$v = \frac{kT}{h}\left|C_L \exp\left|-\frac{E}{RT}\right| - p\,(C_m - C_L) \exp\left|-\frac{(E + \Delta H)}{RT}\right|\right|$$

en posant

$$\overrightarrow{K_1} = \frac{kT}{h} \exp\left|-E/RT\right|$$

$$\overleftarrow{K_1} = p\,\frac{kT}{h} \exp\left|-\frac{E + \Delta H}{RT}\right|$$

et en supposant les défauts très dilués ($C_m \gg C_L$), il vient :

$$v = \overrightarrow{K_1}\, C_L - \overleftarrow{K_1} \qquad \text{(II-2)}$$

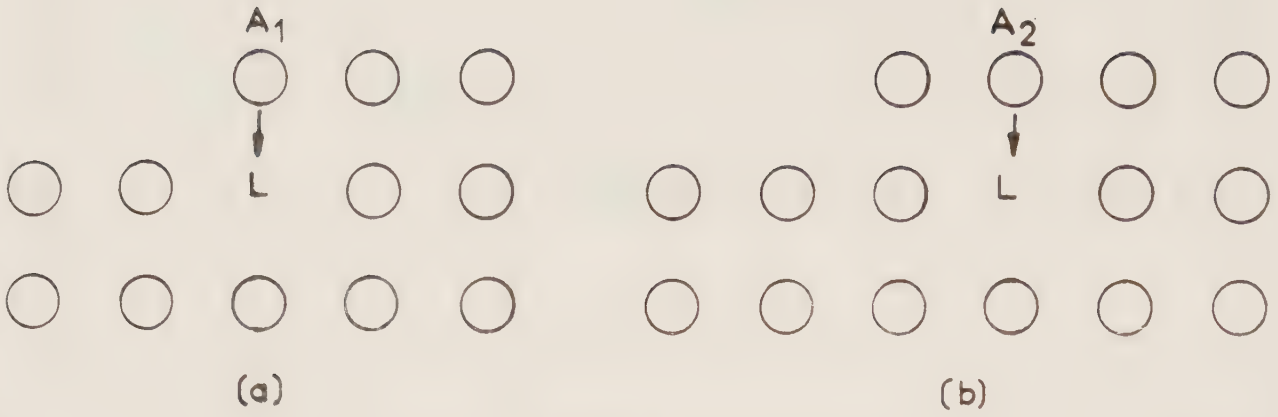


Figure II-3

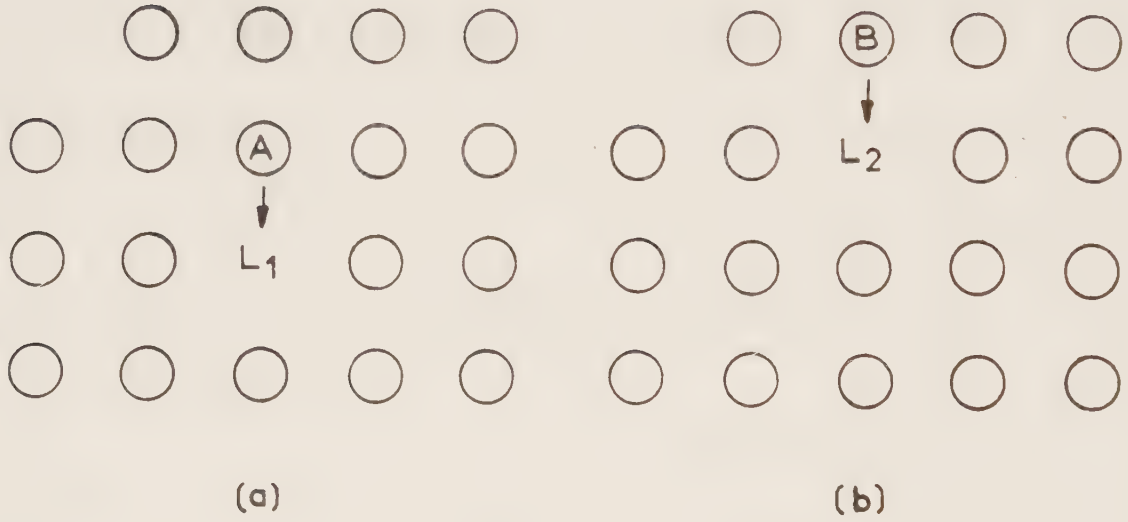


Figure II-4

Sous la forme quasi chimique, ce mécanisme s'écrit :

$$< > + < M >_s \rightleftarrows < M >_s$$

équation équivalente au point de vue thermodynamique à :

$$< > \rightleftarrows 0$$

Ce résultat est identique à celui trouvé par BARRET (22) (23).

Nous avons signalé que tous les sauts de cette réaction ne présentaient pas un caractère homogène au point de vue cinétique : le profil de surface en est responsable. Dans une première approximation, nous avons limité ces effets de surface à la première sous-couche d'atomes, mais il paraît vraisemblable que de tels effets se répercutent sur une plus grande distance et qu'il doit exister un gradient pour l'énergie d'activation aux abords de l'interface. Le problème apparaît comme celui d'une diffusion classique, mais pour lequel on ne peut plus appliquer la loi de Fick. La réaction de coeur doit se résoudre par un système d'équations différentielles à n équations. n est le nombre de plans cristallographiques où s'étend l'effet de surface.

B - Zone à deux couches atomiques

Si la surface ne présente pas de très grandes irrégularités, une lacune située sous une double couche d'atomes aura quelle que soit sa position le même environnement. En admettant que les interactions atomiques dans un cristal ne s'étendent qu'aux proches voisins, on peut limiter les effets de surface à deux plans atomiques. Telle est d'ailleurs l'hypothèse admise pour les demi-réactions d'interface interne et externe dans la théorie des sauts.

La réaction d'interface de coeur se réalisera donc par deux étapes élémentaires *(Figure II-4)* :

1 - Passage de A dans L_1
2 - Passage de B dans L_2

en posant :

$$\vec{K}_1 = \frac{kT}{h} \exp\left|- E_1/RT\right| \qquad \overleftarrow{K}_1 = \frac{kT}{h} \exp\left|- \frac{(E_1 + \Delta H_1)}{RT}\right|$$

$$\vec{K}_2 = \frac{kT}{h} \exp\left|- E_2/RT\right| \qquad \overleftarrow{K}_2 = \frac{kT}{h} \exp\left|- \frac{(E_2 + \Delta H_2)}{RT}\right|$$

Les vitesses de passage de A dans L_1 et de B dans L_2 s'écrivent :

$$v_1 = \vec{K}_1 (C_m - C_{L_2}) \frac{C_{L_1}}{C_m} - \overleftarrow{K}_1 (C_m - C_{L_1}) \frac{C_{L_2}}{C_m}$$

$$v_2 = \vec{K}_2 C_{L_2} - \overleftarrow{K}_2 (C_m - C_{L_1}) p$$

C_{L_1} et C_{L_2} représentent le nombre de lacunes dans la première et dans la deuxième sous-couches d'atomes.

A partir des expressions de v_1 et de v_2 on peut calculer simplement dans trois cas la vitesse de la réaction globale :

1) Le premier saut est très rapide devant le deuxième.

Il vient :

$$v_1 = 0$$

et
$$C_{L_2} = \frac{\vec{K}_1 C_{L_1} C_m}{C_{L_1} (\vec{K}_1 - \overleftarrow{K}_1) + \overleftarrow{K}_1 C_m} \qquad (II,3).$$

La vitesse de la réaction globale $v = v_2$, compte tenu de l'expression (II,3), s'écrit :

$$v = \frac{\vec{K}_1 \vec{K}_2 C_m C_{L_1}}{C_{L_1} (\vec{K}_1 - \overleftarrow{K}_1) + \overleftarrow{K}_1 C_m} - p \overleftarrow{K}_2 \frac{C_m C_{L_1} \overleftarrow{K}_1 + \overleftarrow{K}_1 C_m^2}{C_{L_1} (\vec{K}_1 - \overleftarrow{K}_1) + \overleftarrow{K}_1 C_m}$$

en supposant toujours les défauts très dilués $C_m >> C_{L1}$ il vient :

$$v = \frac{\vec{K}_1 \vec{K}_2}{\overleftarrow{K}_1} C_{L_1} - p \overleftarrow{K}_2 C_m \qquad (II,4)$$

On retrouve une expression de la forme :

$$v = \alpha C_{L_1} - \beta \qquad (II,5)$$

2) Le deuxième saut est très rapide devant le premier,

donc $v_2 = 0$

et $C_{L_2} = \frac{\overleftarrow{K}_2 C_m p}{\vec{K}_2 + \overleftarrow{K}_2 p}$ avec $C_m >> C_{L_1}$

L'expression de la vitesse globale s'écrit :

$$v = v_1 = \frac{\vec{K}_1 \vec{K}_2 C_{L_1}}{\vec{K}_2 + \overleftarrow{K}_2 p} - \frac{\overleftarrow{K}_1 \vec{K}_2 p C_m}{\vec{K}_2 + \overleftarrow{K}_2 p} \qquad (II,6)$$

expression de la forme :

$$v = \alpha' C_{L_1} - \beta'$$

3) Les deux vitesses v_1 et v_2 sont comparables, on utilise la méthode de l'état stationnaire de Bodenstein pour l'intermédiaire réactionnel de concentration C_2

$$\frac{dC_2}{dt} = v_1 - v_2 \neq 0$$

d'où $$C_{L_2} = \frac{\vec{K}_1 C_{L_1} + \overleftarrow{K}_2 C_m p}{\frac{C_{L_1}}{C_m}(\vec{K}_1 - \overleftarrow{K}_1) + \overleftarrow{K}_1 + \vec{K}_2 + \overleftarrow{K}_2 p}$$

En reportant indifféremment cette expression de C_{L_2} dans v_1 ou dans v_2 la vitesse globale s'exprime par :

$$v = \frac{\vec{K}_2 \vec{K}_1 C_{L_1} + \vec{K}_2 \overleftarrow{K}_2 C_m p - \overleftarrow{K}_2 (C_m - C_{L_1}) p \left| \vec{K}_1 C_{L_1} - \overleftarrow{K}_2 C_m p \right|}{\frac{C_{L_1}}{C_m} (\vec{K}_1 - \overleftarrow{K}_1) + \overleftarrow{K}_1 + \vec{K}_2 + \overleftarrow{K}_2 p} \qquad (II,7)$$

En admettant $C_m >> C_L$ on retrouve encore une forme

$$v = \alpha'' C_{L_1} - \beta''$$

En notation quasi chimique, ce deuxième mécanisme s'écrit :

$$< > + < M >_{s-1} \rightleftarrows < >_{s-1} + < M >_{s-2}$$

et

$$< M >_{s-2} + < >_{s-1} + < M >_{s} \rightleftarrows < M >_{s} + < M >_{s-1}$$

La somme de ces deux réactions est bien équivalente à l'équilibre (II,1)

$$< > \rightleftarrows 0$$

et dans les trois cas envisagés, la vitesse est de la forme linéaire en C_{L_1}

$$v = k'_c C_{L_1} - k''_c$$

c'est-à-dire que la réaction sous sa forme thermodynamique est cinétiquement simple (application de la loi de Vant'Hoff).

II - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA CINETIQUE PURE REGLEE PAR LA REACTION DE COEUR

A - Le produit MG formé est à cations interstitiels

On suppose que tous les processus autres que celui de la réaction de coeur sont à l'équilibre. Compte tenu des expressions de vitesse des processus déjà envisagés et consignées dans le tableau I-B, on a pour l'équilibre d'adsorption :

$$\theta = \theta_\infty = \frac{KP}{1 + KP}$$

Pour l'équilibre d'interface externe et si C_e^o désigne la concentration des défauts à cet interface, on a :

$$C_e^o = \frac{1}{K_e} \frac{1 - \theta_\infty}{\theta_\infty} = \frac{1}{K K_e P} \qquad (II,8)$$

Pour l'équilibre d'interface interne et si C_i^o désigne la concentration des défauts à cet interface, on a :

$$C_i^o = K_i C_o \frac{C_m^o}{C_o - C_m^o} \qquad (II,9)$$

Pour les régimes de diffusion dans l'oxyde et dans le métal, l'équilibre donne :

$$C_e^o = C_i^o \qquad \text{et} \qquad C_L = C_o - C_m^o \qquad (II,10)$$

C_L désigne la concentration des lacunes à l'interface métal-piège.

Les expressions II,8, II,9 et II,10 fournissent la nouvelle relation :

$$\frac{1}{K K_e P} = K_i C_o \frac{C_o - C_L}{C_L}$$

ce qui donne :

$$C_L = \frac{K K_e K_i P C_o^2}{1 + K K_e K_i P C_o}$$

or la vitesse de coeur est de la forme

$$v_c = k_c' C_L - k_c''$$

avec $$\frac{k_c'}{k_c''} = K_c = \frac{1}{C_L^o}$$

d'où $$v_c = k'_c \left| \frac{K K_e K_i P C_o^2}{1 + K K_e K_i P C_o} - C_L^o \right|$$

or la pression d'équilibre P_o se définit à partir de l'équilibre complet de la réaction globale, soit :

$$C_L^o = K K_e K_i P_o C_o \left| C_o - C_L^o \right|$$

et $$P_o = \frac{1}{K K_e K_i K_c C_o \left| C_o - \frac{1}{K_c} \right|} \qquad (II,11)$$

ce qui permet d'écrire l'expression de la vitesse de coeur sous la forme :

$$v_c = k'_c \left| \frac{P - P_o}{P (C_o - 1/K_c) + P_o K_c} \right| \qquad (II,12)$$

B - Le produit MG est à lacunes anioniques

Les conditions d'équilibre donnent la relation :

$$K K_e K_i P = C_o \frac{C_L}{C_o - C_L}$$

La pression d'équilibre P_o est ici égale à :

$$P_o = \frac{C_o}{K K_e K_i K_c \left| C_o - 1/K_c \right|}$$

et l'expression de la vitesse s'écrit encore dans ce cas :

$$v = k'_c \left| \frac{P - P_o}{P \left| C_o - 1/K_c \right| + P_o K_c} \right|$$

En conclusion, quel que soit le type de solide envisagé, la vitesse est une fonction homographique de la pression. En pratique cependant $P_o << P$ et $P_o K_c << P \left|C_o - \frac{1}{K_c}\right|$ et on a approximativement une vitesse sans influence de la pression.

Il est à signaler que l'expression de la pression d'équilibre P_o est différente de celle calculée pour une réaction d'oxydation limitée théoriquement à l'interface interne.

CHAPITRE III

- CINETIQUE D'OXYDATION D'UN METAL -

- INFLUENCE DE L'AUTO-DIFFUSION DU METAL - [24] [25]

Dans une réaction d'oxydation d'un métal par un gaz, l'auto-diffusion dans ce métal est liée à la diffusion des lacunes créées à l'interface interne. Si le coefficient d'auto-diffusion est grand devant la vitesse du processus déterminant de la réaction globale, on peut admettre que la concentration métallique à l'interface interne métal-oxyde est constante.

Implicitement, la théorie classique admet cette hypothèse. Or il est évident que l'auto-diffusion dans le métal est un processus qui peut devenir déterminant ou tout au moins de vitesse finie, c'est-à-dire jouer un rôle dans la vitesse d'oxydation.

Dans le chapitre relatif à la théorie des sauts élémentaires, nous avons montré qu'une zone diffusionnelle se décomposait en un grand nombre d'étapes élémentaires, ce nombre d'étapes étant d'ailleurs variable avec le temps. Si on admet un profil horizontal pour l'énergie d'activation des sauts dans cette zone, l'ensemble des relations obtenues à partir de ces étapes peut être, au moins en première approximation, remplacé par la loi de Fick qui permet de résoudre le problème.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier le cas d'une cinétique mixte gouvernée par la diffusion dans le métal et dans l'oxyde.

I - LE PRODUIT FORME EST DE TYPE p A LACUNES CATIONIQUES

A - Conditions d'équilibre aux interfaces

La cinétique du processus étant réglée par un régime mixte de diffusion, on suppose que toutes les réactions d'interface sont équilibrées.

1) L'adsorption

En admettant un modèle de Langmuir pour un gaz non dissocié, la condition d'équilibre s'écrit :

$$\Theta_\infty = \frac{KP}{1 + KP} \qquad \text{(III,1)}$$

2) La demi-réaction d'interface externe

Sous la forme quasi chimique, cette réaction s'écrit :

$$G\text{-}s \rightarrow \delta + s$$

Son expression de vitesse de la forme :

$$v_e = k'_e \Theta - k''_e C_e (1 - \Theta)$$

donne à l'équilibre :

$$C_e^o = K_e \frac{\Theta}{1 - \Theta}$$

Soit en tenant compte de l'expression (III,1) :

$$C_e^o = K_e \frac{\Theta_\infty}{1 - \Theta_\infty} = K K_e P \qquad \text{(III,2)}$$

3) La demi-réaction d'interface interne

Sous la forme quasi chimique, cette réaction s'écrit :

$$< M >_{\text{métal}} + \delta \rightleftarrows < >_{\text{métal}}$$

Son expression de vitesse de la forme :

$$v_i = k'_i (C_o - C_{L_i}) C_i - k''_i C_{L_i} C_o$$

donne à l'équilibre :

$$C_i^o = \frac{C_o C_{L_i}^o}{K_i (C_o - C_{L_i}^o)} \qquad \text{(III,3)}$$

C_{L_i} désigne le nombre de lacunes par unité de surface dans la matrice métallique à l'interface interne.

C_o désigne le nombre total de sites par unité de surface pour le métal dans un plan parallèle à la couche MG .

L'équilibre d'interface interne représenté par l'expression (III,3) permet d'avoir une relation entre les deux types de particules diffusantes dans les deux milieux considérés et à l'interface de séparation de ces deux milieux.

4) La réaction d'annihilation des lacunes

Cette réaction qui s'écrit :

$$< > \rightleftarrows 0$$

donne la condition d'équilibre :

$$C_L^o = \frac{1}{K_c} \qquad \text{(III,4)}$$

B - Le régime mixte de diffusion

Le problème du régime mixte de diffusion s'apparente au problème classique de l'interface mobile résolu par DANKWERTS (26) (27).

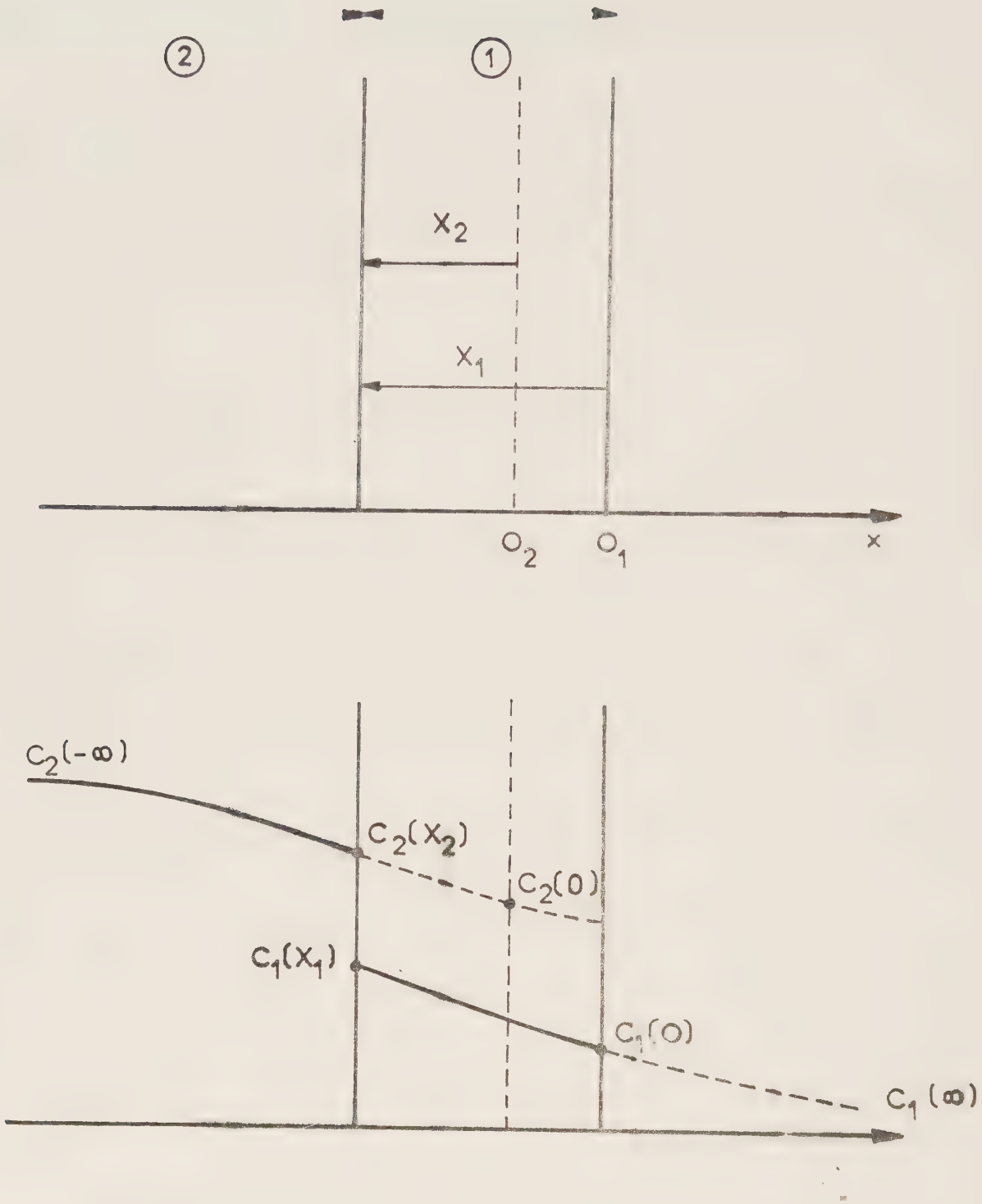


Fig. III.1

Nous définissons deux milieux *(figure III-1)*. Le milieu 1 est constitué par le produit MG dans lequel chaque plan normal à la direction de diffusion est repéré par son abscisse x_1 à partir de l'origine O_1 située à l'interface externe oxyde-gaz. L'étendue réelle de ce milieu est définie par $X_1 < x_1 < 0$, X_1 est l'abscisse du plan interfacial interne métal-oxyde. Ce milieu est virtuel pour x_1 extérieur à l'intervalle $|X_1, 0|$.

Toutes les grandeurs relatives à ce milieu seront affectées de l'indice 1.

Le milieu 2 est constitué par le métal, chaque plan est repéré par son abscisse x_2 à partir de l'origine O_2 située à la surface initiale du métal. La zone réelle du milieu 2 est définie pour $x_2 < X_2$, la zone virtuelle est définie pour $x_2 > X_2$.

Pour traduire la variation d'épaisseur du métal qui s'appauvrit à l'interface de coeur, nous schématisons la croissance de l'oxyde par une pénétration dans le métal à l'interface métal-oxyde. Incorrect sous l'aspect physique, ce modèle reste valable du point de vue mathématique, puisque les repérages des deux milieux sont indépendants et que la seule relation existant entre le milieu 1 et le milieu 2 est un transfert de matière lui-même indépendant du choix des origines pour les deux milieux.

Ainsi à un instant t différent de zéro, l'origine O_2 est dans une zone virtuelle.

L'interface interne est donc répéré par son abscisse X_1 dans le milieu 1 et par son abscisse X_2 dans le milieu 2 ; ce qui conduit immédiatement à :

$$X_1 = z\, X_2 \qquad \text{(III,5)}$$

Si z désigne le rapport du volume molaire de MG : V_{MG}, à celui du volume atomique V_M du métal, c'est-à-dire le coefficient d'expansion de Pilling et Bedworth

$$z = \frac{V_{MG}}{V_M} \qquad \text{(III,6)}$$

Le mouvement relatif de l'interface interne par rapport à O_2 est provoqué par le passage d'atomes métalliques du milieu 2 dans le milieu 1. Le transfert de ces atomes de métal dans les deux milieux est équivalent à la diffusion de lacunes métalliques en sens inverse. On raisonnera cependant sur les atomes car à l'interface interne la conservation de la matière n'implique pas la conservation des lacunes.

Ecrivons dans chaque milieu la deuxième loi de Fick pour la diffusion des ions métalliques et des atomes métalliques dans les deux milieux.

Dans ce chapitre, et pour la commodité des calculs, nous utiliserons des concentrations C en nombre d'atomes par unité de volume.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x_1^2}$$

et $$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x_2^2}$$

avec les conditions suivantes :

$C_1 = C_1(\infty)$ pour $t = 0$ et $x_1 > 0$

$C_1 = C_1(0)$ pour $t > 0$ et $x_1 = 0$

$C_2 = C_2(\infty)$ pour $t = 0$ et $x_2 < 0$

$C_2 = C_2(0)$ pour $t > 0$ et $x_2 = 0$

Pour un milieu semi-infini, on sait que les solutions des deux équations précédentes sont de la forme (26) :

$$\frac{C_1(\infty) - C_1}{C_1(\infty) - C_1(0_1)} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}} \qquad \text{(III,7)}$$

et $$\frac{C_2(-\infty) - C_2}{C_2(-\infty) - C_2(0_2)} = 1 + \operatorname{erf} \frac{x_2}{2\sqrt{D_2 t}} \qquad \text{(III,8)}$$

La fonction enfin est définie par :

$$\mathrm{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\Pi}} \int_o^u \exp(-v^2)\, dv$$

Si l'épaisseur du métal non consommé est suffisamment importante, on a *(voir figure III-1)* :

$$C_2(-\infty) = C_o - C_L^o \qquad C_2(X_2) = C_o - C_{Li}$$

$$C_1(O_1) = C_o - C_e^o \qquad C_1(X_1) = C_o - C_i^o$$

D'autre part, l'expression (III,3) relative à l'interface interne va s'écrire :

$$C_o - C_1(X_1) = \frac{C_o \left| C_o - C_2(X_2) \right|}{K_i\, C_2(X_2)} \qquad \text{(III,9)}$$

Ecrivons maintenant la condition de conservation de la matière à l'interface interne :

$$\lim_{x_1 \to X_1} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_1} + C_1(X_1) \frac{dX_1}{dt} \right) = \lim_{x_2 \to X_2} \left(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x_2} + C_2(X_2) \frac{dX_2}{dt} \right) \qquad \text{(III,10)}$$

Puisque l'avancement de l'interface est provoqué par la diffusion, on a nécessairement :

$$\frac{dX_1}{dt} = z\, V_M \left| \lim_{x_1 \to X_1} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_1} + C_1(X_1) \frac{dX_1}{dt} \right) \right| \qquad \text{(III,11)}$$

et

$$\frac{dX_2}{dt} = V_M \left| \lim_{x_2 \to X_2} \left(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x_2} + C_2(X_2) \frac{dX_2}{dt} \right) \right| \qquad \text{(III,12)}$$

or le système d'équations (III,7) (III,8) (III,10) et (III,11) ne peut être satisfait que si

$$\frac{X_1^2}{4 D_1 t} = \alpha^2 \qquad \text{(III,13)} \qquad \text{et} \qquad \frac{X_2^2}{4 D_2 t} = \beta^2 \qquad \text{(III,14)}$$

α^2 et β^2 sont des constantes qui d'après la relation (III,5) sont reliées par :

$$\frac{\beta^2}{\alpha^2} = \frac{1}{z^2}\frac{D_1}{D_2} = \frac{1}{z^2}\,\Phi \qquad \text{(III,15)}$$

$$\text{si} \quad \Phi = \frac{D_1}{D_2}$$

le système (I) constitué par les équations III,7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 peut se simplifier et se ramène au système II constitué par les équations suivantes :

$$\frac{\beta^2}{\alpha^2} = \frac{1}{z^2}\,\Phi \qquad \text{(III,15)}$$

$$C_o - \frac{f(\alpha) + z\,V_M\,C_1(O_1)}{z\,V_M\,|1 + f(\alpha)|} = \frac{C_o}{K_i}\left|\frac{C_o\,V_M\,|1 + g(\beta)|}{g(\beta) + V_M\,C_2(-\infty)} - 1\right| \qquad \text{(III,16)}$$

$$f(\alpha) = \sqrt{\Pi}\,\alpha\,\text{erf}\,\alpha\,\exp\alpha^2 \qquad \text{(III,17)}$$

$$g(\beta) = \sqrt{\Pi}\,\beta\,(1 - \text{erf}\,\beta)\exp\beta^2 \qquad \text{(III,18)}$$

On remarque que $C_1(\infty)$ et $C_2(O)$ sont des constantes

$$C_1(\infty) = C_o - C_e^o + \frac{C_e^o - C_L^o}{\text{erf}\,\alpha} \quad \text{et} \quad C_2(O_2) = \frac{C_L^o + C_{Li}^o\,\text{erf}\,\beta}{1 + \text{erf}\,\beta}$$

C - Résolution du système II

Pour résoudre le système II, nous considérerons que α et β sont petits. Cette hypothèse trouvera sa justification par le fait qu'elle permettra de retrouver le cas pur de diffusion dans l'oxyde.

Dans ces conditions :

$$f(\alpha) \neq 2\,\alpha^2 \qquad \text{et} \qquad g(\beta) \neq \frac{\alpha\sqrt{\Pi\phi}}{z}$$

Le système II se ramène ainsi à la relation :

$$\frac{2\,\alpha^3\,\sqrt{\Pi\phi}}{z\,V_M} + 2\,\alpha^2\,C_o - \left(K\,K_e\,P + \frac{C_o}{K_i}\right)\sqrt{\Pi\phi}\,\alpha - z\,V_M\,K\,K_e\,P\,C_o + \frac{C_o}{K_i}\,z\,V_M\,\frac{1}{K_c} = 0 \qquad (III,19)$$

Dans le chapitre relatif à la réaction de coeur, nous avons montré que la pression d'équilibre P_o s'exprime par la relation :

$$P_o = \frac{C_o}{K\,K_e\,K_i\,K_c\,(C_o - 1/K_c)}$$

or C_o est de l'ordre de 10^{15} et $\frac{1}{K_c}$ est de l'ordre de 10^{11} (28).

On peut donc admettre que

$$\frac{1}{C_o\,K_c} \neq 10^{-4} << 1$$

d'où $$P_o \neq \frac{1}{K\,K_e\,K_i\,K_c} \qquad (III,20)$$

Les relations (III,19 et III,20) traduisent donc complètement le régime mixte d'une diffusion dans le métal et dans l'oxyde.

A l'issue de ces résultats, nous avons envisagé deux cas particuliers :

1) $$\phi = \frac{D_1}{D_2} \neq 1$$

On peut alors négliger les termes du deuxième et du troisième degré en α dans l'équation (III,19).

Il vient :

$$\alpha^2 = \frac{z^2\,V_M^2\,C_o^2}{\Pi\phi}\left|\frac{P - P_o}{P + K_c\,C_o\,P_o}\right|^2 \qquad (III,21)$$

Si l'on se place dans les conditions habituelles, c'est-à-dire :

$P >> P_o$

$P_o K_c C_o$ reste encore très petit devant P et l'expression de la vitesse pour un régime de diffusion dans le métal s'écrit :

$$\alpha^2 = \frac{z^2 V_M^2 C_o^2}{\Pi} \frac{D_2}{D_1}$$

L'accroissement de la couche X_1 est donné par

$$X_1^2 = \frac{4 z^2 V_M^2 C_o^2 D_2 t}{\Pi} \qquad \text{(III,22)}$$

On obtient ainsi une loi parabolique avec une influence pratiquement nulle de la pression du gaz.

2) $D_1 << D_2$ ce qui entraîne $\phi << \alpha << 1$

On se trouve dans le cas pur d'une diffusion dans l'oxyde. On peut ainsi négliger les termes du premier et du troisième degré en α dans l'équation (III,19).

Il vient :

$$\alpha^2 = \frac{z V_M K K_e}{2} |P - P_o|$$

L'accroissement de la couche X_1 est donné par :

$$X_1^2 = 2 z V_M K K_e D_1 |P - P_o| t \qquad \text{(III,23)}$$

On retrouve le résultat classique d'une loi cinétique parabolique proportionnelle à la pression pour un régime de diffusion dans un oxyde de type p à lacunes cationiques.

Ce résultat justifie nos hypothèses sur α et β petits.

II - LE PRODUIT FORME EST DE TYPE n A CATIONS INTERSTITIELS

Le problème se résout de façon identique. Seules les relations dues aux équilibres d'interface externe et interne doivent être changées.

- Demi-réaction d'interface externe :

$$G\text{-}s + \delta \rightleftarrows s$$

Son expression de vitesse de la forme :

$$v_e = k'_e\, \theta\, C_e - k''_e\, (1 - \theta)$$

donne à l'équilibre :

$$C_e^o = \frac{1 - \theta_\infty}{K_e\, \theta_\infty} = \frac{1}{K\, K_e\, P} \qquad \text{(III,24)}$$

-Demi-réaction d'interface interne :

$$< M >_{\text{métal}} \rightarrow \delta + < >_{\text{métal}}$$

Son expression de vitesse de la forme :

$$v_i = k'_i\, |C_o - C_{Li}|\, C_o - k''_i\, C_i\, C_{Li}$$

donne à l'équilibre :

$$C_i^o = \frac{K_i\, C_o\, |C_o - C_{Li}|}{C_{Li}} \qquad \text{(III,25)}$$

Dans ce cas, la pression de la pression d'équilibre P_o s'exprime par :

$$P_o = \frac{1}{K\, K_e\, K_i\, K_c\, C_o\, |C_o - 1/K_c|} \qquad \text{(III,26)}$$

en reprenant les hypothèses précédentes.

A - α et β petits devant un et $\phi \neq 1$

On trouve pour l'accroissement X_1 de la couche d'oxyde :

$$X_1^2 = \frac{4\, z^2\, V_M^2\, C_o^2\, D_2\, t}{\Pi} \qquad \text{(III,27)}$$

B - α et β petits devant un et $\phi << \alpha << 1$

On trouve pour l'accroissement X_1 de la couche d'oxyde :

$$X_1^2 = 2\, D_1\, t\, V_M\, K_i\, K_c\, |C_o - 1/K_c| \left|1 - \frac{P_o}{P}\right| \qquad \text{(III,28)}$$

Ce dernier résultat est bien identique à celui trouvé pour un cas pur de diffusion dans un oxyde de type n à cations interstitiels. Dans les deux cas, il n'y a pratiquement pas d'influence de la pression sur la vitesse.

En conclusion, nous avons montré qu'un régime d'auto-diffusion dans un métal peut modifier l'influence de la pression du gaz sur la loi parabolique. Si le produit formé est à lacunes cationiques, cette influence peut devenir pratiquement nulle. Si le produit formé est à cations interstitiels, il n'y a pas d'influence de la pression sur la loi parabolique et cela quel que soit le type de diffusion. Il n'est donc pas possible pour un produit formé de type n de trancher entre un régime de diffusion dans l'oxyde et un régime de diffusion dans le métal par l'étude de l'influence de la pression sur la vitesse.

Quel que soit le type de produit formé, on notera l'influence de la concentration en sites métalliques C_o sur la constante d'oxydation parabolique du régime pur de diffusion dans le métal.

Le tableau III-A donne l'expression des vitesses pour chaque régime pur.

Tableau III-A

Lois cinétiques

Processus limitant	*Régime cinétique*	*MG type n*	*MG type p*	*Loi de pression*
Sorption	Linéaire	$\Delta_m = \frac{M_G\ k}{1 + K P_o} (P - P_o)\ t$	idem	proportionnelle
1/2 réaction externe	Linéaire	$\Delta_m = \frac{k''_e}{P_o} M_G\ t\ (\frac{P - P_o}{1 + KP})$	$\Delta_m = k'_e\ K\ t\ M_G\ (\frac{P - P_o}{1 + KP})$	homographique
Diffusion dans l'oxyde	Parabolique	$X^2 = 2\ z\ V_M\ D_1\ t\ K_i\ K_c\ \lvert C_o - 1/K_c \rvert \left\lvert 1 - \frac{P_o}{P} \right\rvert$	$X^2 = 2\ z\ V_M\ K\ K_e\ t\ (P - P_o)$	n : indépendante p : proportionnelle
1/2 réaction interne	Linéaire	$\Delta_m = k'_i\ M_G\ t\ (1 - P_o/P)$	$\Delta_m = \frac{k''_i}{P_o} M_G\ t\ (P - P_o)$	n : indépendante p : proportionnelle
Diffusion dans le métal	Parabolique	Type n à cations interstitiels $X^2 = \frac{4\ z^2\ V_M^2\ C_o^2\ D_2\ t}{\Pi}$	Type p à lacunes cationiques idem	indépendante
Réaction de coeur	Linéaire	$\Delta_m = M_G\ k'_c \left\lvert \frac{P - P_o}{P\ (C_o - 1/K_c) + P_o\ K_c} \right\rvert\ t$	$\Delta_m = M_G\ k'_c \left\lvert \frac{P - P_o}{P\ (C_o - 1/K_c) + P_o\ K_c} \right\rvert$	indépendante

Annexe du tableau III-A

$K = \frac{k}{k'}$ = constante d'équilibre de l'adsorption

$K_e = \frac{k'_e}{k''_e}$ = constante d'équilibre de la 1/2 réaction d'interface externe

$K_i = \frac{k'_i}{k''_i}$ = constante d'équilibre de la 1/2 réaction d'interface interne

$K_c = \frac{k'_c}{k''_c}$ = constante d'équilibre de la réaction de coeur

- Pression d'équilibre P_o

Le produit formé est à anions interstitiels ou à lacunes anioniques :

$$P_o = \frac{1}{K\ K_e\ K_i}$$

Le produit formé est à lacunes cationiques :

$$P_o = \frac{C_o}{K\ K_e\ K_i\ K_c\ |C_o - 1/K_c|}$$

Le produit formé est à cations interstitiels :

$$P_o = \frac{1}{K\ K_e\ K_i\ K_c\ C_o\ |C_o - 1/K_c|}$$

CHAPITRE IV

APPLICATION DU MODELE DE DIFFUSION MIXTE A L'ETUDE DE L'OXYDATION SELECTIVE DES ALLIAGES

Dans un alliage, tous les éléments alliés sont susceptibles de réagir avec l'oxygène pour donner séparément leurs oxydes. En fait, il faut tenir compte de l'affinité respective de chaque élément pour le gaz. Si l'un des constituants présente dans les conditions expérimentales une affinité positive très supérieure à celle de tous les autres, on peut avoir une oxydation sélective de ce constituant. C'est le cas des alliages binaires où le métal allié est un métal noble.

Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'oxydation par l'oxygène d'un alliage de nickel et de platine, conduisent effectivement à une oxydation sélective du nickel, avec un régime parabolique et une constante de vitesse fonction de la concentration en nickel dans l'alliage (29) (30) (31) (32).

- *OXYDATION SELECTIVE : MODELE DE WAGNER* (33)

Pour expliquer le comportement des alliages nickel-platine, Wagner propose le modèle suivant :

Avec le nickel pur ou l'alliage nickel-platine, la réaction avec l'oxygène donne un seul produit : l'oxyde de nickel : NiO qui est un semi-conducteur de type p à lacunes cationiques (34) (35) (36). La constante de corrosion k_c est fonction de la pression ambiante d'oxygène P et de la pression d'équilibre $P_{(i)}$ à l'interface interne.

Si l'on admet le gaz et les défauts dissociés :

$$k_c = A \left| P^{1/6} - P_{(i)}^{1/6} \right| \qquad (IV,1)$$

En fait, et nous aurons l'occasion de le vérifier dans la suite des calculs, il y a lieu de signaler que la pression d'équilibre à l'interface interne, $P_{(i)}$, ainsi définie par Wagner est la pression d'équilibre de la réaction globale :

$$2 \ll Ni \gg + |O_2| \rightleftarrows 2 < NiO >^* \qquad (IV,1)$$

et non celle qui correspond dans la théorie classique à la réaction d'interface interne

$$M + \delta \rightarrow O$$

où la constante d'équilibre est égale à K_i

Donc $P_{(i)}$ Wagner $= P_o = \left(\frac{1}{K K_s K_i}\right)^2$

Dans un alliage, si l'on suppose le coefficient d'activité du nickel égal à un, l'équilibre (IV,1) permet d'écrire :

$$x^2_{i(Ni)} P_{(i)} = \Pi_{NiO} \qquad (IV,2)$$

x_i désigne la fraction atomique du nickel à l'interface interne.
Π_{NiO} désigne la pression de dissociation de l'oxyde.

Dans le cas du nickel pur $x_i = 1$ et l'on retrouve évidemment :

$$P_{(i)} = \Pi_{NiO} \# 8{,}6.10^{-14} \text{ atmosphère}$$

Cette relation permet de préciser à nouveau que $P_{(i)}$ représente bien la pression d'équilibre de la réaction globale.

* << M >> désigne un élément M appartenant à une solution solide
< M > désigne un solide M pur

Si R est le rapport des constantes de corrosion k_c et k_c^o de l'alliage et du nickel pur, il vient :

$$R = \frac{k}{k_c^o} = \frac{P^{1/6} - P_{(i)}^{1/6}}{P^{1/6} - \Pi^{1/6}}$$

et qui peut s'écrire sous la forme :

$$R = \frac{P^{1/6} - (\Pi / x_{i(Ni)}^2)^{1/6}}{P^{1/6} - (\Pi)^{1/6}} \qquad (IV,3)$$

Cette expression constitue une relation entre le rapport des constantes de corrosion de l'alliage et du nickel R et la fraction atomique du nickel x_i à l'interface interne.

D'autre part, Wagner considère que la consommation du nickel à l'interface interne va créer un enrichissement relatif en platine à ce même interface.

En effet $x_{i(Pt)} + x_{i(Ni)} = 1$

et $$x_{i(Pt)} = \frac{n_{i(Pt)}}{n_{i(Pt)} + n_{i(Ni)}}$$

avec $n_{i(Pt)}$ et $n_{i(Ni)}$ le nombre d'atomes de platine et de nickel par unité de volume.

Il s'ensuit qu'une variation de $n_{i(Ni)}$ entraîne celle de $x_{i(Pt)}$ et qu'il s'établit un gradient de fraction atomique provoquant une diffusion pour les deux espèces *(figure IV-1)*.

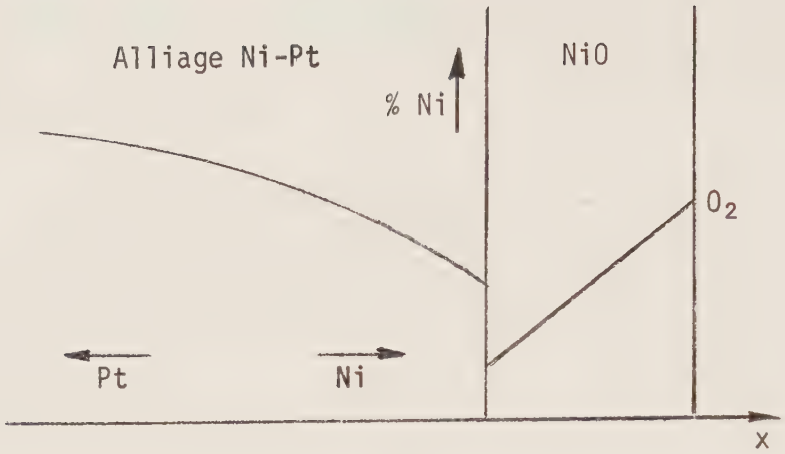


Figure IV-1

De ce fait, la fraction atomique en nickel $x_{i(Ni)}$ à l'interface interne et qui apparaît dans la relation (IV,3) n'est pas représentative de la fraction atomique en nickel $x_{o(Ni)}$ dans l'alliage de départ.

A partir d'un modèle de diffusion relatif à la matrice métallique seule et en supposant que le coefficient d'interdiffusion D_2 du nickel dans l'alliage est indépendant de la fraction atomique du platine, l'auteur établit une relation entre $x_{i(Ni)}$ et $x_{o(Ni)}$ de la forme :

$$\frac{x_{o(Ni)} - x_{i(Ni)}}{1 - x_{i(Ni)}} = F\left|\left(\frac{R}{2\gamma}\right)^{1/2}\right| \qquad (IV,4)$$

avec $\gamma = \dfrac{D_2}{k_c^o}$

et $F_{(u)} = \dfrac{u}{\sqrt{\Pi}}(1 - \text{erf } u)\exp(u^2)$

Le système d'équations (IV,3) et (IV,4) permet donc de calculer la valeur du rapport des constantes de vitesse d'oxydation de l'alliage et du nickel pur R en fonction de la fraction atomique $x_{o(Ni)}$ du nickel dans l'alliage de départ.

Pratiquement, Wagner constate que pour $x_{i(Ni)} > 0{,}01$ on a $R \neq 1$ (équation IV,3). Il simplifie alors son système en admettant que le rapport des constantes de vitesse sera toujours égal à l'unité si $x_{i(Ni)} > 0$, ce qui lui permet de calculer une valeur théorique limite de $x_{o(Ni)}$ à partir de l'équation (IV,4) et pour laquelle on a toujours $R = 1$.

$$x_{o(Ni)}\ \text{Limite} = F\left|\left(\frac{1}{2\gamma}\right)^{1/2}\right|$$

Cette étude nous paraît faire l'objet de quelques remarques :

L'équilibre global de la réaction tel que l'écrit Wagner

$$x_{i(Ni)}^{2}\ P_{(i)} = \Pi_{NiO}$$

fait intervenir la concentration en nickel à l'interface interne, or cette valeur est certainement différente de celle au coeur de l'alliage où l'on suppose toujours avoir la concentration $x_{o(Ni)}$ de l'alliage de départ. Il s'ensuit que l'équilibre global de la réaction ne tient pas compte de la diffusion dans la matrice métallique.

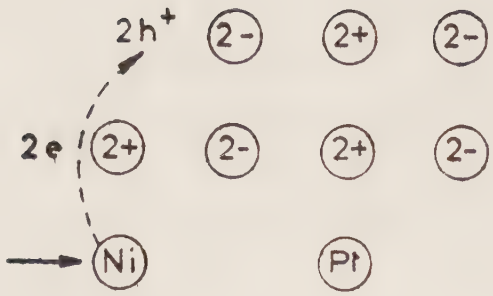
D'autre part, nous avons vu qu'au cours de l'oxydation d'un métal, si le produit formé est de type p à lacunes cationiques, il y a formation de lacunes métalliques à l'interface interne. Cela reste valable pour un alliage nickel-platine où l'on oxyde sélectivement le nickel. De ce fait, l'alliage doit être considéré comme une solution à trois constituants : les lacunes et les deux éléments alliés.

C'est à partir de telles remarques qu'il nous a paru utile de reprendre le problème de l'oxydation sélective en le traitant par un modèle de diffusion mixte.

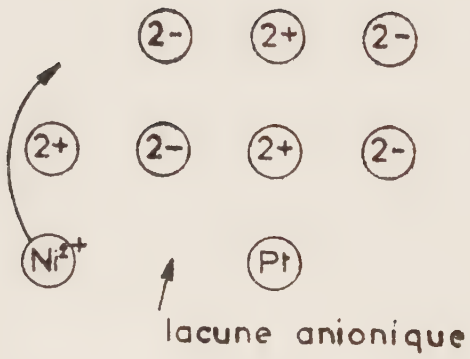
II - MODELE DE DIFFUSION MIXTE APPLIQUE A L'OXYDATION SELECTIVE D'UN ALLIAGE BINAIRE DE NICKEL ET DE PLATINE

Nous adopterons dans ce paragraphe les mêmes symboles que ceux utilisés pour le modèle relatif au métal pur.

Pour le milieu 1 relatif à l'oxyde, le modèle reste identique à celui du métal pur.



a



b

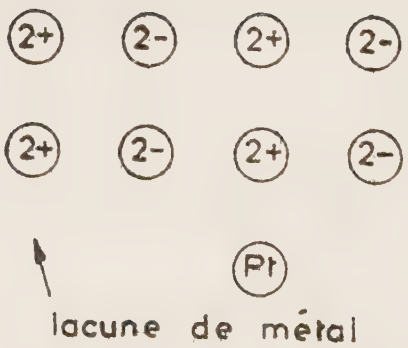


Figure IV-2

Considérons le milieu 2 : nickel-platine-lacunes

A l'interface interne, désignons par :

C_o le nombre total de sites par unité de surface
C_{Ni} le nombre de sites par unité de surface effectivement occupés par le nickel
C_{Pt} le nombre de sites par unité de surface effectivement occupés par le platine
C_{Li} le nombre de lacunes par unité de surface.

En supposant que la surface reste constante, ces concentrations sont reliées entre elles par la relation :

$$C_o = C_{Ni} + C_{Pt} + C_{Li}$$

Pour exprimer la vitesse de la demi-réaction d'interface, on utilisera toujours la théorie du complexe activé.

La première étape *(figure IV-2a)* est relative à un transfert électronique et pour une concentration en complexe activé égale à C_1^*.

Si C_i est la concentration en défauts à l'interface interne dans l'oxyde, cette étape se traduit par les deux réactions élémentaires et inverses suivantes :

$$\delta + < N_i > \rightleftarrows \left| < N_i^{2+} > \begin{matrix} O \\ 2+ \end{matrix}, < > \begin{matrix} 2+ \\ 2- \end{matrix} \right| + < > \begin{matrix} 2- \\ 2+ \end{matrix}$$

avec les relations

$$\frac{\vec{C_1}^*}{C_{Ni}} = \vec{K_1}^* \qquad \vec{F_1} = \frac{C_i}{C_o}$$

$$\frac{\overleftarrow{C_1}^*}{C_1} = \overleftarrow{K_1}^* \qquad \overleftarrow{F_1} = \frac{C_1}{C_o}$$

La vitesse de la première étape s'écrit donc :

$$v_1 = \vec{K}_1^* \frac{C_i\, C_{Ni}}{C_o} - \overleftarrow{K}_1^* \frac{C_1^2}{C_o} \qquad \text{(IV,5)}$$

Le deuxième étape relative à un transfert de matière *(figure IV-2b)* et dont la concentration en complexe activé est C_2^* s'écrit :

$$\left| < N_i^{2+} >^{0}_{2+} , < >^{2+}_{2-} \right| + < >^{2-}_{2+} \rightleftarrows < N_i^{2+} >^{0}_{2+} + < >\, N_i$$

avec les relations :

$$\frac{\vec{C}_2^*}{C_1} = \vec{K}_2^* \qquad \vec{F}_2 = \frac{C_1}{C_o}$$

$$\frac{\overleftarrow{C}_2^*}{C_o} = \overleftarrow{K}_2^* \qquad \overleftarrow{F}_2 = \frac{C_o - C_{Ni} - C_{Pt}}{C_o}$$

La vitesse de la deuxième étape s'écrit donc :

$$v_2 = \vec{K}_2^* \frac{C_1^2}{C_o} - \overleftarrow{K}_2^* \left| C_o - C_{Ni} - C_{Pt} \right| \qquad \text{(IV,6)}$$

En appliquant le principe de l'état stationnaire aux composés intermédiaires de concentration C_1, il vient :

$$\frac{dC_1}{dt} = 0 = v_2 - v_1$$

d'où $$0 = \vec{K}_2^* \frac{C_1^2}{C_o} - \overleftarrow{K}_2^* \left| C_o - C_{Ni} - C_{Pt} \right| - \vec{K}_1^* \frac{C_i\, C_{Ni}}{C_o} + \overleftarrow{K}_1^* \frac{C_1^2}{C_o}$$

et $$\frac{C_1^2}{C_o} = \frac{\vec{K}_1^* \frac{C_i\, C_{Ni}}{C_o} + \overleftarrow{K}_2^* \left| C_o - C_{Ni} - C_{Pt} \right|}{\vec{K}_2^* + \overleftarrow{K}_1^*}$$

En reportant indifféremment cette expression dans (IV,5) ou dans (IV,6) la vitesse de la demi-réaction d'interface interne s'écrit :

$$v_i = k_i' \frac{C_i\, C_{Ni}}{C_o} - k_i'' \left| C_o - C_{Ni} - C_{Pt} \right|$$

à l'équilibre, il vient :

$$C_i^o = \frac{C_o}{K_i} \frac{C_o - C_{Ni} - C_{Pt}}{C_{Ni}} \qquad (IV,7)$$

D'autre part, les lacunes créées à l'interface interne sont consommées au coeur du métal après diffusion dans l'alliage.

A l'équilibre, la réaction d'interface de coeur se traduit par :

$$C_L^o = \frac{1}{K_c}$$

C_L est la concentration en lacunes à l'interface piège-métal.

Avant de poursuivre le développement mathématique de notre modèle, il est nécessaire de préciser les espèces diffusantes dans l'alliage. On a vu en effet que :

$$C_o = C_{Ni} + C_{Pt} + C_{Lacunes}$$

à l'interface interne, une variation de $C_{Lacunes} = C_{Li}$ entraîne une variation de $C_{Ni} + C_{Pt}$. Cela permet d'envisager différentes possibilités pour la diffusion du nickel et du platine. Une étude théorique (37) *(voir Annexe 1)* montre que si l'alliage constitue une solution solide idéale, on a :

$$C_{Pt} = \text{constante} = C_{o(Pt)}$$

et seuls le nickel et les lacunes diffusent.

Comme Wagner, nous adopterons une solution solide idéale et nous poserons :

$$C_o - C_{Pt} = C_o - C_{o(Pt)} = C'_o$$

La relation d'équilibre à l'interface interne s'écrit alors :

$$C_i^o = \frac{C_o}{K_i} \frac{C_{Li}^o}{C'_o - C_{Li}^o} \qquad (IV,8)$$

Les concentrations qui apparaissent dans le modèle mathématique s'écrivent :

$$C_2 (-\infty) = C'_o - C_L^o \qquad C_2 (X_2) = C'_o - C_{Li}$$

$$C_1 (0) = C_o - C_e^o \qquad C_1 (X_1) = C_o - C_i^o$$

ce qui permet d'écrire la relation (IV,8) sous la forme :

$$C_o - C_1 (X_1) = \frac{C_o}{K_i} \left| \frac{C'_o - C_2 (X_2)}{C_2 (X_2)} \right| \qquad (IV,9)$$

or, nous avons vu, chapitre III, que :

$$C_1 (X_1) = \frac{f(\alpha) + z V_M C_1 (0)}{z V_M |1 + f(\alpha)|}$$

et que $$C_2 (X_2) = \frac{g(\beta) - V_M C_2 (-\infty)}{V_M |1 + g(\beta)|}$$

avec $$\alpha = \frac{X_1}{2\sqrt{D_1 t}} \qquad \text{et} \qquad \beta = \frac{X_2}{2\sqrt{D_2 t}}$$

$$\alpha = \beta z \sqrt{\phi}$$

L'expression (IV,9) devient :

$$C_o - \frac{f(\alpha) + z V_M C_1(0)}{z V_M |1 + f(\alpha)|} = \frac{C_o}{K_i} \left| \frac{C'_o V_M |1 + g(\beta)|}{g(\beta) + V_M C_2(-\infty)} - 1 \right| \qquad (IV,10)$$

en supposant toujours α et β petits devant un, il vient :

$$f(\alpha) \simeq 2\alpha^2$$

et $$g(\beta) \simeq \frac{\alpha \sqrt{\Pi\phi}}{z}$$

l'expression générale du régime mixte s'écrit :

$$\frac{2\alpha^3 \sqrt{\Pi\phi}}{z V_m} + 2\alpha^2 \left|C'_o - \frac{1}{K_c}\right| - \alpha \sqrt{\Pi\phi} \left|\frac{C_o}{K_i} + C_e^o\right| - z V_M C_e^o \left|C'_o - \frac{1}{K_c}\right| + \frac{z V_M C_o}{K_i} C_L^o = 0 \qquad (IV,11)$$

avec $C_e^o = K K_e \sqrt{P}$ dans l'hypothèse où l'oxygène s'adsorbe sous forme dissociée.

La pression d'équilibre P_o s'exprime à partir des différents équilibres réactionnels :

a) Adsorption $$\Theta_\infty = \frac{K\sqrt{P}}{1 + K\sqrt{P}}$$

b) Réaction d'interface externe $$C_e^o = K K_e \sqrt{P_o}$$

c) Diffusion dans l'oxyde $$C_e^o = C_i^o$$

d) Réaction d'interface interne $$C_i^o = \frac{C_o}{K_i} \frac{C_{Li}^o}{C'_o - C_{Li}^o}$$

e) Diffusion dans l'alliage $$C_{Li}^o = C_L^o = \frac{1}{K_c}$$

d'où $$\sqrt{P_o} = \frac{C_o}{K K_e K_i K_c |C'_o - 1/K_c|}$$

Etant donnée la complexité de l'équation générale (IV,11), nous allons reprendre les cas limites déjà envisagés pour le métal pur.

A - $\phi = \frac{D_1}{D_2} \neq 1$

On peut ainsi négliger les termes du deuxième et du troisième degré en α dans l'équation générale (IV,14) qui s'écrit :

$$\alpha \sqrt{\Pi\phi} \left| \frac{C_o}{K_i} + K K_e \sqrt{P} \right| = - z V_M K K_e \sqrt{P} C_{o(Ni)} + z \frac{V_M C_o}{K_i} C_L^o$$

en tenant compte de l'expression de la pression d'équilibre, il vient :

$$\alpha^2 = \frac{z^2 V_M^2 C_{o(Ni)}^2}{\Pi\phi} \left| \frac{P - P_o}{P + C_o P_o K_c} \right|^2 \qquad (IV,12)$$

La pression de dissociation de l'oxyde étant très faible, il s'ensuit que P_o est négligeable devant P et l'accroissement X_1 de la couche d'oxyde s'écrit :

$$X_1^2 = \frac{4 z^2 V_M^2 D_2 t C_{o(Ni)}^2}{\Pi} \qquad (IV,13)$$

B - $\phi = \frac{D_1}{D_2} \ll 1$

On peut négliger les termes en $\alpha \sqrt{\Pi\phi}$ et en $\alpha^3 \sqrt{\Pi\phi}$ dans l'équation générale, et l'accroissement X_1 de la couche d'oxyde s'écrit :

$$X_1^2 = 2 z V_M K K_e D_1 |P - P_o| t \qquad (IV,14)$$

Ces résultats nous permettent de conclure que la constante de corrosion d'un alliage qui s'oxyde sélectivement est fonction de la pression d'oxygène si le processus limitant est une diffusion dans l'oxyde ; elle est fonction de la concentration de l'élément oxydable si le processus limitant est une diffusion mixte dans l'alliage.

Pour confronter nos résultats avec l'expérience, nous avons repris le cas du nickel-platine.

$$R = \frac{k}{k_c^o} \qquad \text{avec} \qquad X_2^2 = 2\, k_c\, t$$

X_2 représente la quantité de métal consommé dans l'alliage, donc :

$$z\, X_2 = X_1$$

La relation (IV,13) s'écrit donc :

$$X_2^2 = \frac{4\, V_M^2\, C_{o(Ni)}^2\, D_2\, t}{\Pi}$$

d'où $$k_c = \frac{2\, V_M^2\, C_{o(Ni)}^2\, D_2}{\Pi}$$

La fraction molaire $x_{o(Ni)}$ s'exprime par :

$$x_{o(Ni)} = \frac{C_{o(Ni)}}{C_{o(Ni)} + C_{o(Pt)} + C_{o_L}} = \frac{C_{o(Ni)}}{C_o}$$

donc $$C_{o(Ni)} = C_o\, x_{o(Ni)}$$

or $$C_o = \frac{1}{V_M}$$

donc $$k_c = \frac{2\, x_{o(Ni)}^2\, D_2}{\Pi}$$

et $$R = \frac{2\, x_{o(Ni)}^2\, D_2}{\Pi\, k_c^o}$$

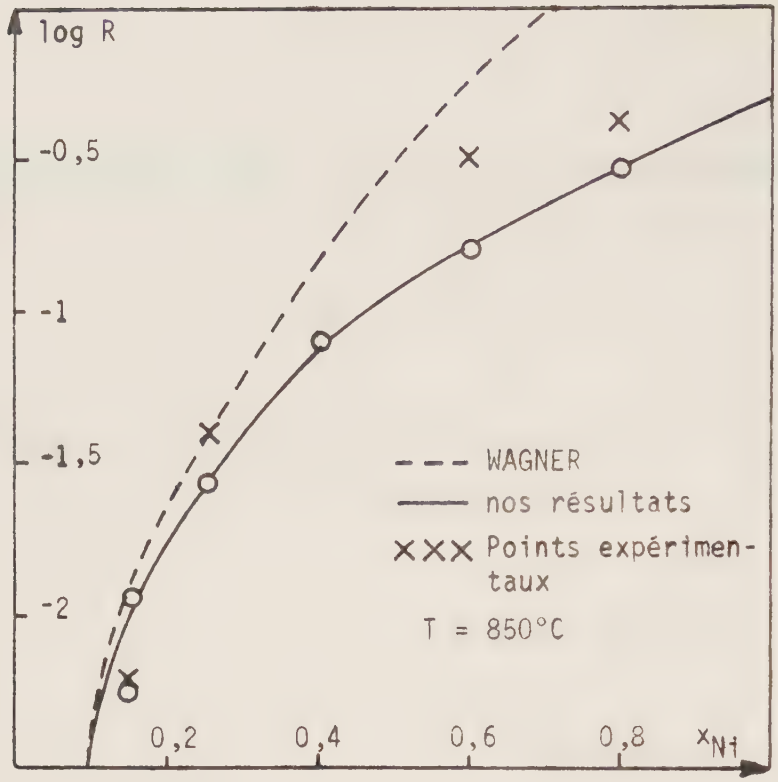
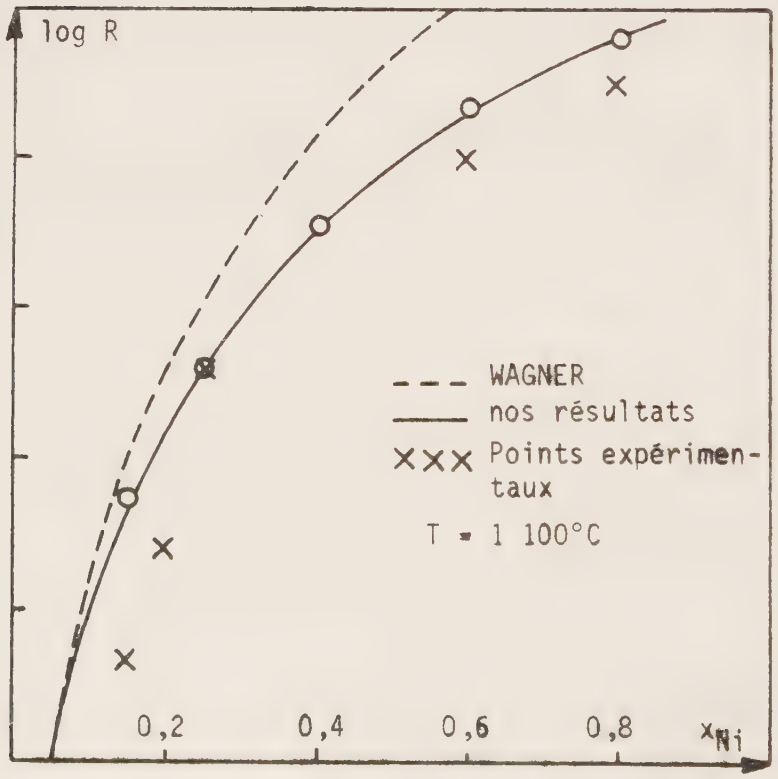


Figure IV-3



Vitesse d'oxydation des alliages Ni-Pt

Figure IV-4

Les résultats expérimentaux sur le nickel platine (29) sont les suivants :

Température (°C)	k_c^o (cm^2/s)	D_2 (cm^2/s)
850	$4,1.10^{-12}$	$3,1.10^{-12}$
1 100	$5,4.10^{-11}$	$1,5.10^{-10}$

d'où nos résultats :

à 850°C

$x_{o(Ni)}$	: 0,8	0,6	0,4	0,23	0,15
R	: 0,31	0,174	0,077	0,026	0,0158
log R	: - 0,508	- 0,759	- 1,11	- 1,58	- 2,045

à 1 100°C

$x_{o(Ni)}$	: 0,8	0,6	0,4	0,23	0,15
R	: 0,795	0,437	0,185	0,059	0,023
log R	: - 0,096	- 0,36	- 0,732	- 1,23	- 1,638

Ces résultats sont reportés sur les figures IV-3 et IV-4. L'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant, en particulier pour les fortes concentrations en nickel.

CHAPITRE V

CINETIQUE D'OXYDATION D'UN ALLIAGE FORMANT UNE SOLUTION SOLIDE DE DEUX OXYDES

Au cours de l'oxydation d'un métal par un gaz, et dans l'hypothèse où l'étape limitante est un régime de diffusion dans l'oxyde, nous avons vu que la constante de corrosion est reliée à la nature et à la concentration des défauts aux interfaces gaz-oxyde et oxyde-métal.

Les équilibres d'interface et l'électroneutralité du produit formé peuvent être modifiés par la présence de cations étrangers et de charge différente de celle des cations provenant du métal de base. Il s'ensuit nécessairement des variations de la vitesse de corrosion.

Or dans certaines conditions, les alliages métalliques peuvent être la source de ces éléments étrangers. Supposons en effet que les conditions thermodynamiques soient telles qu'il y ait oxydation simultanée de A et B dans un alliage binaire (A, B). Si les rayons ioniques de A et de B sont voisins il peut y avoir miscibilité des deux oxydes pour former une solution solide. D'autre part, si les ions de A et de B portent des charges différentes, cette miscibilité est généralement très faible (38) et l'un des constituants apparaît alors comme une impureté dans l'oxyde de base.

De nombreuses expériences relatives à l'influence de ces impuretés sur la vitesse de corrosion de certains alliages ont été entreprises (39) (40) (41) (42) (43). A partir des différents types de solides de WAGNER (11), HAUFFE (44) a élaboré un modèle théorique qui permet de rendre compte des écarts observés sur la constante de corrosion en fonction de la concentration des impuretés.

Ce modèle tient compte de certaines hypothèses (38) :

- le produit formé n'est pas poreux ;
- les impuretés sont distribuées de façon homogène dans des plans parallèles aux interfaces.

En conservant ces hypothèses de base et le modèle de Hauffe, nous avons étudié l'influence de la pression et de la température sur la cinétique d'oxydation d'un métal ou d'un alliage dont l'oxyde contient une certaine quantité d'impuretés (45).

Notre étude est relative à une réaction générale qui conduit à un oxyde du type $M_2 O_z$.

On suppose que l'oxygène s'adsorbe sous une forme dissociée et que les défauts à la stoechiométrie sont représentés par deux éléments distincts : les porteurs de matière et les porteurs de charge constitués par des ions M^{z+1} ou M^{z-1} suivant le type de produit formé.

INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE

A - Le produit formé est du type p à lacunes cationiques

Le défaut est constitué par l'ensemble

$$\delta \equiv \left| < > \overset{-z}{\underset{+z}{}} , z < M^{z+1} > \overset{+1}{\underset{+z}{}} \right|$$

à l'interface externe, on a la réaction :

$$(O\text{-}s) \rightarrow \delta + s$$

Si C_e désigne la concentration en lacunes et si C_h désigne la concentration en ions M^{z+1}, il vient à l'équilibre :

$$C_e \, C_h{}^z = K_e \frac{\Theta}{1 - \Theta} \qquad (V,1)$$

L'adsorption étant équilibrée, la relation (V,1) s'écrit :

$$C_e \, C_h^{\,z} = K \, K_e \sqrt{P} \qquad (V,2)$$

1) L'oxyde est exempt d'impuretés

La neutralité électrique impose :

$$z \, C_e = C_h \qquad (V,3)$$

ce qui entraîne pour la relation (V,2) :

$$z^z \, C_e^{\,z+1} = K \, K_e \sqrt{P}$$

soit $$C_e = \left(\frac{1}{z^z} K \, K_e \sqrt{P}\right)^{\frac{1}{z+1}} \qquad (V,4)$$

L'expression de la vitesse pour un régime pur de diffusion dans l'oxyde s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = \alpha D \frac{C_e - C_i}{X}$$

En fait, C_i qui désigne la concentration en lacunes cationiques à l'interface interne peut être négligée devant C_e donc

$$\frac{dX}{dt} \simeq \alpha D \frac{C_e}{X} \qquad (V,5)$$

En reportant l'expression de C_e dans cette relation, il vient pour la vitesse :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \left| \frac{1}{z^z} K \, K_e \sqrt{P} \right|^{\frac{1}{z+1}} \qquad (V,6)$$

l'énergie d'activation apparente E_a de la réaction s'exprime par :

$$E_a \neq E_D + \frac{\Delta H_K + \Delta H_{Ke}}{z + 1}$$

E_D désigne l'énergie d'activation du phénomène de diffusion ;
ΔH_K et ΔH_{Ke} sont les chaleurs relatives aux équilibres d'adsorption et d'interface externe.

2) L'oxyde contient une impureté de valence inférieure à z.

Soit M_i l'impureté métallique de concentration C_{Mi} et de valence + y avec

$$z - y = n$$

n est un entier positif.

La condition d'électroneutralité devient :

$$C'_h = z\, C'_e + n\, C_{Mi} \qquad (V,7)$$

avec C'_e et C'_h les nouvelles concentrations en lacunes et en porteurs de charge.

La relation (V,2) relative à l'équilibre d'interface reste valable et l'on a :

$$C'_e\, C'^{z}_h = K\, K_e \sqrt{P} \qquad (V,8)$$

Les équations (V,7) (V,8) et (V,2) permettent d'exprimer C'_h en fonction de C_e et de C_{Mi}. Toutefois, la résolution du système formé par ces trois équations conduit à une équation du troisième degré.

Afin de poursuivre le calcul, on suppose :

$$C_{Mi} >> C'_e$$

ce qui revient à dire que tous les ions M^{z+1} sont dus essentiellement à la présence des ions étrangers, donc :

$$n\, C_{Mi} \neq C'_h \qquad (V,9)$$

et l'expression (V,8) relative à l'équilibre d'interface externe s'écrit :

$$C'_e \, (n \, C_{Mi})^z = K \, K_e \sqrt{P} \qquad (V,10)$$

La connaissance de C'_e permet d'exprimer l'expression de la vitesse :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha}{X} D \frac{K \, K_e \sqrt{P}}{(n \, C_{Mi})^z}$$

l'énergie d'activation apparente de la réaction est ici égale à :

$$E_a = E_D + \Delta H_K + \Delta H_{Ke}$$

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour un oxyde exempt d'impuretés, on constate :

a) Une influence de la concentration des impuretés en $(\frac{1}{n \, C_{Mi}})^z$ sur la constante de vitesse.

b) Une augmentation de l'influence de la pression du gaz.

Cette influence en $(\sqrt{P})^{\frac{1}{z+1}}$ pour l'oxyde pur est en $\sqrt{P}$ en présence d'impuretés.

c) Une modification de l'énergie d'activation apparente de la réaction.

ΔH_K et ΔH_{Ke} sont des grandeurs vraisemblablement négatives du fait que les réactions correspondantes sont exothermiques. Il s'ensuit que l'énergie d'activation apparente est diminuée si l'oxyde contient des impuretés de valence inférieure à z.

3) L'oxyde contient des impuretés de valence supérieure à z

Soit M_i l'impureté métallique de concentration C_{Mi} et devalence + y avec

$$y - z = n$$

La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$C'_h = z\,C'_e - n\,C_{Mi}$$

Pour les mêmes raisons mathématiques que dans le cas précédent, on suppose $C_{Mi} >> C'_e$.

Ici, cela revient à admettre que les porteurs de charge supplémentaires sont uniquement représentés par les ions étrangers, donc :

$$C'_h \neq 0$$

et $$C'_e \neq \frac{n}{z} C_{Mi}$$

L'expression de la vitesse devient :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha}{X} D \frac{n}{z} C_{Mi}$$

L'énergie d'activation apparente est égale à :

$$E_a = E_D$$

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour un oxyde exempt d'impuretés, on constate :

a) Une influence de la concentration des impuretés en $\frac{n}{z} C_{Mi}$ sur la constante de vitesse,

b) La pression est sans influence,

c) L'énergie d'activation apparente de la réaction est augmentée.

B - Le produit formé est de type p à anions interstitiels

Les réactions d'interface sont de la même forme que dans le cas précédent, mais ici le défaut est constitué par l'ensemble :

$$\delta \equiv \left| (O^{2-})^{2-}, 2 < M^{z+1} > {}^{+1}_{+z} \right|$$

Si C_e désigne ici la concentration en ions $(O^{2-})^{2-}$, l'équilibre d'interface externe s'écrit :

$$C_e \, C_h^2 = K \, K_e \sqrt{P}$$

La condition de neutralité électrique s'écrit dans les trois cas suivants :

1) L'oxyde est exempt d'impuretés

$$2 \, C_e = C_h$$

2) L'oxyde contient des impuretés de valence supérieure + y avec $y - z = n$

$$C_h' = 2 \, C_e' - n \, C_{Mi}$$

3) L'oxyde contient des impuretés de valence inférieure + y avec $z - y = n$

$$C_h' = 2 \, C_e' + n \, C_{Mi}$$

En conservant l'approximation :

$$C_{Mi} >> C_e$$

L'expression de la vitesse s'écrit respectivement pour les trois cas précédents :

1) $$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \left| \frac{K \, K_e \sqrt{P}}{4} \right|^{1/3} \quad \text{avec} \quad E_a \neq E_D + \frac{\Delta H_K + \Delta H_{Ke}}{3}$$

2) $$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \left| \frac{n}{2} C_{Mi} \right| \quad \text{avec} \quad E_a \neq E_D$$

3) $$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \left| \frac{K \, K_e \sqrt{P}}{(n \, C_{Mi})^2} \right| \quad \text{avec} \quad E_a \neq E_D + \Delta H_K + \Delta H_{Ke}$$

On retrouve donc des expressions identiques à celles du type p à lacunes cationiques pour $z = 2$.

C - Le produit formé est de type n à cations interstitiels

Le défaut est constitué par l'ensemble :

$$\delta \equiv \left| (M^{+z})^{+z} , z < M^{z-1} > \frac{-1}{+z} \right|$$

Il est créé à l'interface interne.

Soient C_i la concentration en cations interstitiels $(M^{+z})^{+z}$ et C_h la concentration des ions M^{z-1} à l'interface interne où l'on a la réaction :

$$M \rightarrow \delta + < >$$

à l'équilibre, il vient :

$$C_i \, C_h^{\,z} = \frac{K_i \, C_o \, |C_o - C_{Li}|}{C_{Li}}$$

C_{Li} est la concentration en lacunes métalliques à l'interface interne.

La diffusion dans la matrice métallique étant supposée immédiate, il vient :

$$C_{Li} = C_L = \frac{1}{K_c}$$

avec K_c la constante d'équilibre à l'interface de coeur, d'où :

$$C_i \, C_h^{\,z} = \frac{K_i \, C_o \, |C_o - 1/K_c|}{1/K_c} \qquad (V,11)$$

En admettant que la concentration en lacunes au coeur de l'alliage C_L est très petite devant la concentration en sites C_o, l'expression (V,11) s'écrit :

$$C_i \, C_h^{\,z} = K_i \, K_c \, C_o^{\,2} \qquad (V,12)$$

1) L'oxyde est exempt d'impuretés

La neutralité électrique impose :

$$z \, C_i = C_h$$

La relation (V,12) devient :

$$z^z \, C_i^{\,z+1} = K_i \, K_c \, C_o^{\,2}$$

et $$C_i \simeq \left| \frac{1}{z^z} K_i \, K_c \, C_o^{\,2} \right|^{\frac{1}{z+1}}$$

L'expression de la vitesse s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = \alpha \, D \, \frac{C_i - C_e}{X}$$

or C_e qui désigne la concentration en cations interstitiels à l'interface externe peut être négligée devant C_i et il vient :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \left| \frac{1}{z^z} K_i \, K_c \, C_o^{\,2} \right|^{\frac{1}{z+1}} \qquad (V,13)$$

L'énergie d'activation apparente est ici égale à :

$$E_a \simeq E_D + \frac{\Delta H_{Ki} + \Delta H_{Ke}}{z + 1}$$

2) L'oxyde contient une impureté de valence inférieure à z

Soit M_i l'impureté métallique de concentration C_{Mi} et de valence + y avec

$$z - y = n$$

La condition d'électroneutralité s'écrit encore :

$$C_h' = z\,C_i' - n\,C_{Mi}$$

En supposant $C_{Mi} >> C_i$

il vient :

$$C_i' = \frac{n\,C_{Mi}}{z}$$

et l'expression de la vitesse s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X}\,\frac{n\,C_{Mi}}{z} \qquad (V,14)$$

avec une énergie d'activation apparente :

$$E_a \neq E_D$$

L'expression de la vitesse fait apparaître une influence de la concentration des impuretés en $\frac{n}{z} C_{Mi}$. L'énergie d'activation apparente de la réaction est augmentée par rapport à celle qui est relative à un oxyde pur ; enfin la vitesse est toujours sans influence de la pression.

3) L'oxyde contient des impuretés de valence supérieure à z

Soit M_i l'impureté métallique de valence + y avec

$$y - z = n$$

La condition de neutralité électrique impose :

$$C'_h = z\,C_i + n\,C_{Mi}$$

pour $C_{Mi} >> C_i$

Il vient :

$$C'_h = n\,C_{Mi}$$

or $$C'_i\,C'^{z}_h = K_i\,K_c\,C_o^2$$

donc $$C_i = \frac{K_c\,K_i\,C_o^2}{(n\,C_{Mi})^z}$$

et l'expression de la vitesse s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{aD}{X}\,\frac{K_c\,K_i\,C_o^2}{(n\,C_{Mi})^z} \qquad (V,15)$$

L'énergie d'activation apparente est égale à :

$$E_a \neq E_D + \Delta H_{Ki} + \Delta H_{Kc}$$

Elle est augmentée par rapport à celle d'une réaction dans un oxyde exempt d'impuretés. La pression est encore sans influence et la constante de vitesse est une fonction en $\frac{1}{(n\,C_{Mi})^z}$ des impuretés.

- Le produit formé est de type n à lacunes anioniques

$$\delta \equiv \left| < > \begin{matrix} 2+ \\ 2- \end{matrix} , 2 < M^{z-1} > \begin{matrix} -1 \\ +z \end{matrix} \right|$$

Ici, la réaction d'interface interne ne fait pas apparaître des lacunes dans l'alliage.

Cette réaction s'écrit :

$$M + \delta \rightarrow O$$

à l'équilibre, il vient :

$$C_i \, C_h^{\,2} = K_i \, C_o$$

Les conditions de neutralité électrique restant les mêmes que pour un oxyde de type n à cations interstitiels, les expressions de vitesse pour les différents cas d'impuretés envisagés s'écrivent :

- pour un oxyde exempt d'impuretés :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \left| \frac{K_i \, C_o}{2} \right|^{1/3} \qquad \text{avec} \qquad E_a \neq E_D + \frac{\Delta H_{Ki}}{3}$$

- pour un oxyde contenant des impuretés de valence inférieure à z :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \frac{n \, C_{Mi}}{2} \qquad \text{avec} \qquad E_a \neq E_D$$

- pour un oxyde contenant des impuretés de valence supérieure à z :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \frac{K_i \, C_o}{(n \, C_{Mi})^2} \qquad \text{avec} \qquad E_a \neq E_D + \Delta H_{Ki}$$

Les résultats vont dans le même sens que pour un produit formé de type n à cations interstitiels.

En conclusion, si un métal ou un alliage forme par oxydation un oxyde de type p avec des impuretés métalliques de valence inférieure à celle du cation du réseau normal, l'influence de la pression d'oxygène est augmentée et l'énergie d'activation apparente de la réaction diminue. Au contraire, si les impuretés métalliques ont une valence supérieure, l'influence de la pression s'annule et l'énergie d'activation augmente.

Si l'oxyde est du type n, l'influence de la pression d'oxygène qui est pratiquement nulle n'est pas modifiée quel que soit le type des impuretés métalliques. Par contre, l'énergie d'activation apparente de la réaction diminue pour une impureté de valence supérieure et augmente pour une impureté de valence inférieure. Nous remarquerons que l'influence de la concentration d'impuretés porte sur les impuretés dans l'oxyde. Elles sont en général à une concentration différente de celle de l'impureté dans le métal par suite des phénomènes de diffusion et des constantes de vitesse de la réaction interne différentes pour les deux éléments A et B.

2e Partie

ETUDE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES MONOPHASES DE NICKEL ET DE NIOBIUM

- INTRODUCTION -

De très rares études concernent l'oxydation des alliages de nickel et de niobium. En 1949, dans une série de travaux relatifs à la longévité de certains matériaux, HORN (45) étudie l'influence de certains additifs tels que le niobium, sur la résistance à l'oxydation du nickel. A 900°C, sans donner aucune précision sur la préparation de ces matériaux dont la teneur en poids de niobium varie de 0 à 2 %, l'auteur montre que la présence du niobium augmente la vitesse de corrosion. A la même époque, KUBASCHEWSKI et SCHNEIDER (46) étudient les alliages qui présentent un point de fusion élevé. Ils préparent des échantillons de nickel allié avec du niobium par la réduction de mélange de nickel et de pentoxyde de diniobium, par de l'hydrogène de haute pureté. Les concentrations en poids de niobium des alliages obtenus varient entre 5 et 35 %. Leur oxydation est effectuée à 1 250°C.

L'ensemble de ces résultats a été repris par KUBASCHEWSKI (47) qui donne l'allure de la courbe des variations de la constante de vitesse en fonction de la concentration en poids de niobium, entre 0 et 35 %.

Plus récemment, VOITOVICH (48) lors d'une étude de la cinétique d'oxydation de certains alliages réfractaires, examine les alliages nickel-niobium, de concentration en nickel comprise entre 10 et 30 %.

Ces différents travaux souvent motivés par des besoins technologiques immédiats ne semblent pas avoir fait l'objet d'une étude fondamentale systématique. Aussi nous avons repris ces problèmes en nous attachant plus particulièrement à l'influence de la pression d'oxygène et à la nature des produits formés sur des échantillons bien définis.

Les mécanismes d'oxydation des alliages étant généralement complexes, il nous a paru utile pour ce travail de limiter notre étude à des compositions correspondant à des alliages monophasés.

CHAPITRE VI

- PREPARATION DES ALLIAGES -

- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX -

I - CHOIX DES CONCENTRATIONS EN NIOBIUM

Un diagramme d'équilibre complet pour le système nickel-niobium a été récemment proposé par DUERDEN et HUME-ROTHERY (49) *(figure VI-1)*. Il met en évidence l'existence de quatre zones homogènes de solutions solides.

1) La solution α : riche en nickel ; son domaine de concentrations en atomes de niobium s'étend de 0 à 4,2 % à 987°C.

2) La solution β : n'existe que dans un très faible domaine de concentrations et se confond pratiquement avec le composé défini Ni_3Nb.

3) La solution γ : existe entre 50 et 54 % d'atomes de niobium ; sa structure est celle du composé défini NiNb à fusion non congruente.

4) La solution δ : très riche en niobium et dont le point de fusion est très élevé (2 400°C).

Etant donné la difficulté d'obtention de δ, notre choix s'est arrêté aux phases α, β et γ.

II - ELABORATION DES ALLIAGES

Ces alliages sont élaborés par le laboratoire de thermodynamique et de physicochimie métallurgie de Grenoble.

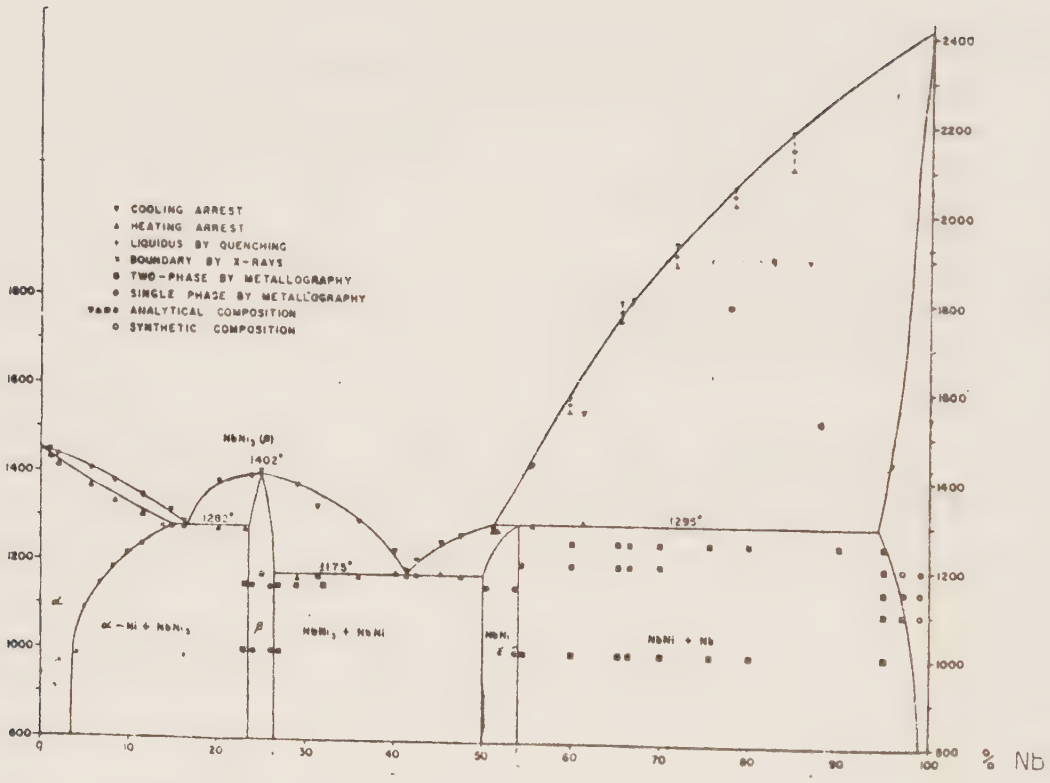


Diagramme d'équilibre du système
Nobium - Nickel
d'après I.J. DUERDEN et W. HUME-ROTHERY

Fig. VI_1

Les métaux de base sont relativement purs.

Le nickel est un nickel "MOND" provenant de la société commerciale des Métaux et Minerais. Sa pureté est de 99,97 %. Les impuretés sont à base d'oxygène (40 ppm), de carbone (150 ppm) et de soufre.

Pour le niobium, on décèle 25 ppm de carbone et 50 ppm d'oxygène.

Les alliages sont obtenus par fusion en moyenne fréquence sous hélium dans des creusets d'alumine "MORGAN". Les échantillons sont ensuite trempés et subissent un recuit d'homogénéisation sous ultra-vide (10^{-7} torr).

L'analyse de ces échantillons a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique. La mise en solution des éléments alliés s'effectue dans l'acide fluorhydrique. L'addition de faibles quantités d'acide nitrique permet de catalyser cette mise en solution.

Le dosage des éléments est effectué avec une précision relative de 5 %.

L'unicité et la nature de la phase de chaque échantillon sont contrôlées par rayons X.

III - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les alliages se présentent sous forme de lingots cylindriques dont le diamètre est de 2 cm et la hauteur de 3 cm.

Les échantillons de la phase α sont débités en plaquettes parallélépipédiques de 7 mm x 7 mm x 1,5 mm et donnant une surface totale voisine de 1 cm^2. Ces plaquettes sont ensuite percées d'un trou de 1 mm de diamètre pour permettre leur suspension à la balance par l'intermédiaire d'un crochet en quartz.

Pour les échantillons de la phase β, les moyens de tronçonnage classiques se sont avérés inutilisables étant donné leur extrême dureté. Seule une méthode par électro-érosion nous a permis d'obtenir quelques plaquettes de géométrie assez simple pour qu'on puisse calculer leur surface.

Enfin, la fragilité et l'extrême dureté du composé γ nous a obligés à travailler sur des poudres avec une granulométrie connue ou sur des échantillons de forme non définie et donc de surface non mesurable.

Les échantillons en plaquettes sont polis mécaniquement. Ce travail s'effectue sur différents abrasifs de granulométrie maximale 800. On opère ensuite un polissage de finition sur un feutre préalablement imprégné d'une pâte à diamant de granulométrie 6 microns.

Ces plaquettes sont ensuite dégraissées puis séchées avant leur oxydation par l'oxygène pur "N 48".

IV - LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

L'étude de la cinétique d'oxydation de ces alliages avec des pressions d'oxygène comprises entre 1 et 200 torrs a été réalisée par thermogravimétrie.

L'ensemble de l'appareillage schématisé dans la figure VI-2 est constitué d'une balance "Setaram MTB 10-8". Un four symétrique qui permet d'atteindre la température de 1 100°C et une régulation par thermocouple assurent une température constante au niveau de l'échantillon. Un ensemble de vide constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile permet d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-4} torr. Pour une pression et une température données, il est ainsi possible de mesurer la masse d'oxygène fixée sur l'échantillon en fonction du temps.

Etant donné la complexité des produits susceptibles de se former sur un alliage au cours de l'oxydation, il est nécessaire d'analyser et de localiser les différentes phases formées.

Cela nous a conduits à utiliser plusieurs techniques.

A - L'analyse radiocristallographique sur un diffractomètre "C.G.R. Thêta 60"

Cette méthode très efficace pour les phases situées sur les couches externes à l'échantillon, devient plus difficilement utilisable pour l'analyse et la localisation des couches sous-jacentes et les précipités internes à la matrice métallique.

B - L'examen microscopique sur un microscope métallographique inverse "REICHERT, type Metavert"

L'examen microscopique d'une coupe transversale dans une plaquette oxydée permet en effet de dénombrer et parfois de localiser les couches qui se sont successivement formées à partir de la surface de l'échantillon.

La réalisation de ces coupes doit être faite avec soin de façon à ne pas détériorer ou effritter les pellicules d'oxydes. Pour cela on comprime la plaquette dans une résine qui assure une bonne adhérence des produits de la réaction sur l'alliage. L'ensemble est ensuite poli mécaniquement sur des disques abrasifs de granulométrie 600 puis 800 jusqu'à l'apparition d'une coupe transversale complète. On effectue ensuite un léger polissage de finition sur un feutre imprégné d'une pâte à diamant de 6 µ.

C - L'examen microscopique sur un microscope électronique à balayage

Cette technique permet d'obtenir des renseignements sur l'état de surface d'un échantillon et de suivre l'évolution des produits qui s'y créent en fonction du temps.

D - L'analyse par microsonde

L'appareil utilisé est une microsonde électronique CASTAING et GUINIER, fabriquée par la société "CAMECA".

1) Principe de l'appareil

Sous l'action d'un bombardement électronique, un échantillon émet un faisceau de rayons X dont les longueurs d'onde sont spécifiques des éléments présents au point d'impact. Chaque rayonnement est caractérisé par son intensité qui est fonction de la concentration de l'élément considéré, et par sa longueur d'onde qui détermine l'angle de réflexion du rayonnement (angle de Bragg). Un spectrographe à cristal courbe permet d'analyser les divers rayonnements dont l'intensité est déterminée par le nombre d'impulsions (ou photo-électrons) reçues pendant un temps déterminé par un compteur.

Pratiquement, les électrons sont émis par un fil de tungstène chauffé sous vide à 2 400°C. Ils sont ensuite accélérés et focalisés sur l'échantillon qui joue le rôle d'anticathode. Le volume touché par le rayonnement est d'environ $2^3\ \mu^3$.

Sur l'appareil utilisé, trois techniques d'analyse sont possibles.

a) L'analyse ponctuelle

Elle est la seule à conduire à des résultats quantitatifs du fait qu'on peut focaliser avec précision le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

b) L'analyse linéaire

L'analyse ponctuelle se transforme en analyse linéaire en communiquant à l'échantillon un mouvement de translation continu. Les vitesses de translation peuvent varier de 1,6 à 15 microns par minute. L'intensité reçue par le compteur est alors transmise à un enregistreur sur lequel on recueille une courbe traduisant les variations de concentration de l'élément correspondant le long de la trajectoire parcourue.

Sous l'action du faisceau électronique, l'échantillon s'échauffe au point d'impact. Dans le cas d'un déplacement suffisamment lent de l'échantillon, la trace du faisceau est matérialisée par un sillon plus sombre que la matrice étudiée. Cette trace permet ainsi de localiser avec précision la région étudiée.

c) L'analyse d'une surface déterminée

La combinaison de deux mouvements de translations perpendiculaires assure le balayage d'une surface déterminée. Ici les intensités reçues par le compteur sont transmises à un oscilloscope cathodique - la brillance plus ou moins marquée du spot matérialise la concentration de l'élément analysé. Son déplacement est synchrone de celui de l'échantillon sous le faisceau électronique.

2) Détermination des concentrations

Le spectrographe étant réglé sur la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, on mesure l'intensité I émise par l'échantillon. On mesure ensuite l'intensité I_0 émise par un témoin constitué de l'élément pur que l'on cherche à doser. Moyennant certaines conditions, le rapport I/I_0 fournit le pourcentage d'élément à doser dans l'échantillon.

3) Préparation des échantillons

Les échantillons sont placés dans un petit tube métallique cylindrique dont le diamètre intérieur est de 4 mm environ. Pour assurer leur rôle d'anticathode, les échantillons doivent être en contact direct avec le cylindre métallique.

Dans notre cas, les examens se font toujours sur des coupes transversales et pour assurer la continuité électrique, on emploie des résines chargées au cuivre.

Cet appareil présente donc un très grand intérêt pour la détection et la localisation de certains éléments hétérogènes par rapport à la matrice principale.

Nous en verrons l'application directe à l'étude de la corrosion des alliages dans le chapitre suivant.

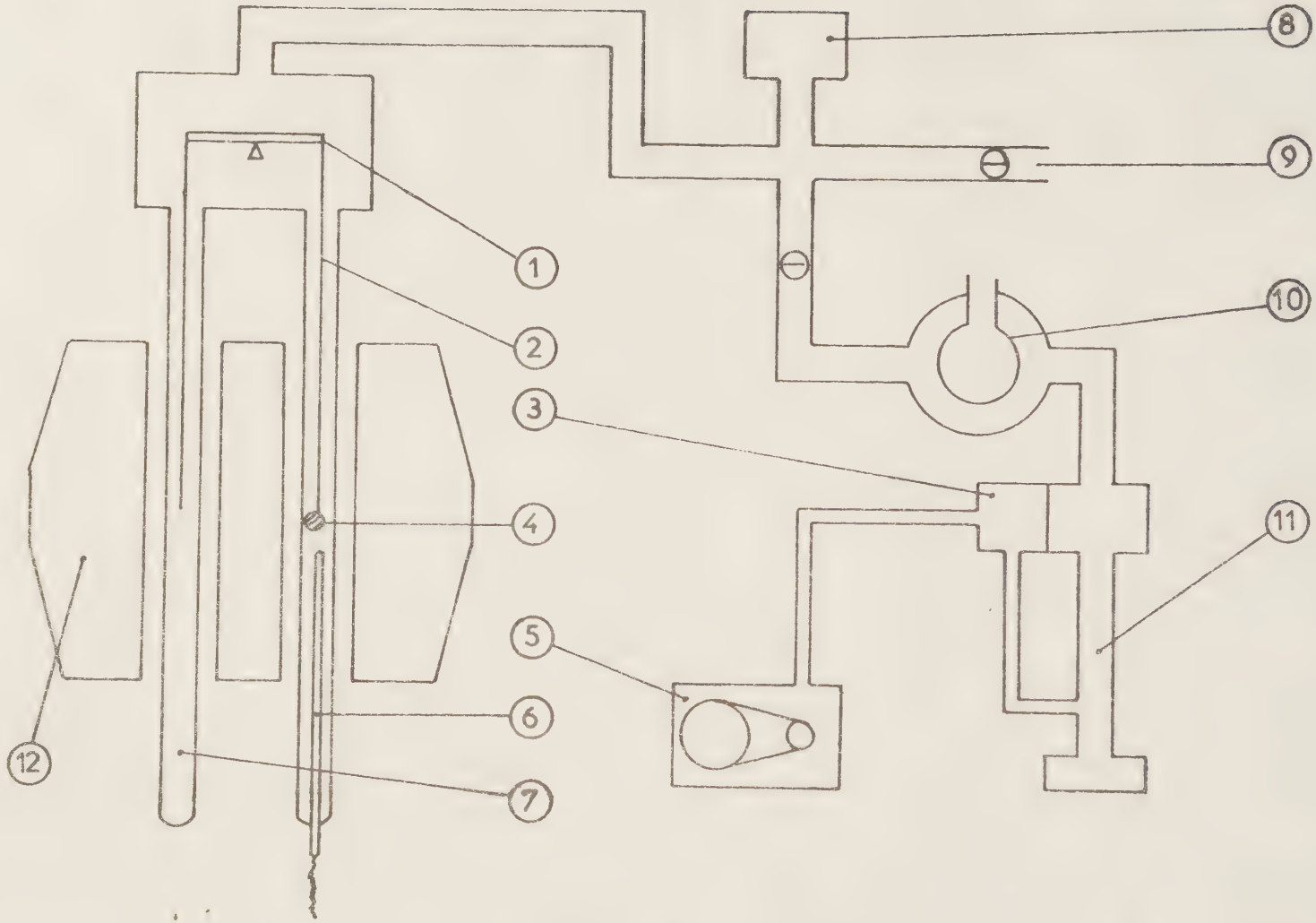


Fig. VI_2

1 Balance MTB 10-8

2 Suspension en quartz

3 Système "by pass"

4 Echantillon

5 Pompe à palettes

6 Thermocouple de mesure de la température

7 Enceinte réactionnelle en quartz

8 Jauge de pression

9 Entrée d'oxygène

10 Piège à azote liquide

11 Pompe à diffusion

12 Four 1 100°C

CHAPITRE VII

- *ETUDE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES NICKEL-NIOBIUM* -

- *PHASE* α - (50) (51)

La solution solide α cristallise dans le même système que le nickel pur, c'est-à-dire dans un réseau cubique à faces centrées. L'analyse chimique et radiocristallographique a donné les résultats suivants :

Echantillon N° 1

Concentration en atomes de niobium : (0,94 ± 0,04) %
Paramètre de la maille cristallographique : a = 3,529 Å

Echantillon N° 2

Concentration en atomes de niobium : (2,3 ± 0,1) %
Paramètre de la maille cristallographique : a = 3,541 Å

Echantillon N° 3

Concentration en atomes de niobium : (3,2 ± 0,16) %
Paramètre de la maille cristallographique : a = 3,556 Å

L'augmentation du paramètre de la maille cristallographique en fonction de la teneur en niobium se justifie par le fait que le rayon atomique du niobium r_{Nb} = 1,425 Å est supérieur à celui des atomes de nickel r_{Ni} = 1,245 Å.

Etant donné les faibles valeurs de la concentration en niobium, il n'a pas été possible de déterminer si la solution solide est une solution de substitution ou d'insertion. Toutefois, les rayons atomiques du nickel et du niobium sont du même ordre de grandeur et il est probable que la solution solide est de substitution.

I - CONDITIONS THERMODYNAMIQUES DE L'OXYDATION

A partir des relations thermodynamiques classiques relatives aux équilibres d'oxydation, WAGNER (33) définit les conditions d'oxydation sélective d'un alliage binaire. Chaque élément de l'alliage peut former un ou plusieurs oxydes à condition que la pression ambiante d'oxygène P soit supérieure à la pression d'équilibre P' des différents oxydes. Mais ces oxydes en présence ne sont pas obligatoirement stables les uns par rapport aux autres, et il y a lieu de comparer leur pression d'équilibre P'.

Dans le chapitre IV relatif à l'oxydation sélective, nous avons vu que la pression d'équilibre était fonction de la pression de dissociation de l'oxyde Π_{oxyde} et de la fraction molaire x_M de l'élément considéré M dans l'alliage.

Dans notre cas, pour le nickel la réaction la plus probable avec l'oxygène est celle qui conduit à l'oxyde de nickel.

$$2 \ll Ni \gg + |O_2| \rightarrow 2 < NiO >$$

avec la condition d'équilibre :

$$P' x^2_{\ll Ni \gg} = \Pi_{<NiO>} \qquad (VII,1)$$

On suppose que le coefficient d'activité est égal à un.

Pour le niobium, on peut envisager différentes possibilités.

Toutes les réactions étant écrites pour une mole d'oxygène, il vient :

a) $$2 \ll Nb \gg + |O_2| \rightarrow 2 < NbO > \qquad (VII,2)$$

avec $$P' x^2_{\ll Nb \gg} = \Pi_{<NbO>}$$

b) $$4/5 \ll Nb \gg + |O_2| \rightarrow 2/5 < Nb_2O_5 > \qquad (VII,3)$$

avec $$P' x^{4/5}_{\ll Nb \gg} = \Pi_{<Nb_2O_5>}$$

c) $\ll Nb \gg + |O_2| \rightarrow \langle NbO_2 \rangle$

avec $P'x_{\ll Nb \gg} = \Pi_{\langle NbO_2 \rangle}$ (VII,4)

Les données thermodynamiques (52) permettent de calculer ces différentes pressions de dissociation Π. A 850°C, il vient pour Π exprimé en atmosphères :

$\Pi_{NiO} = 4,3.10^{-13}$ $\Pi_{NbO} = 2,2.10^{-30}$

$\Pi_{Nb_2O_5} = 7,4.10^{-27}$ $\Pi_{NbO_2} = 1,3.10^{-29}$

Pour un alliage, le plus stable des oxydes formés est celui auquel correspond la plus faible valeur de la pression d'équilibre P'. En fait, pour notre étude, il importe de savoir si c'est le nickel ou le niobium qui formera l'oxyde le plus stable. Il suffit donc de comparer l'équilibre relatif à la formation de l'oxyde de nickel avec celui relatif à la formation du pentoxyde de diniobium qui est le moins stable des oxydes de niobium.

Pour étudier cette stabilité relative, on porte $Ln \frac{P'}{\Pi_{\langle NiO \rangle}}$ en fonction de $x_{\ll Nb \gg}$ *(figure VII-1)*.

La courbe 1 est relative à l'équilibre :

$2 \ll Ni \gg + |O_2| \rightarrow 2 \langle NiO \rangle$

L'équation de cette courbe s'écrit compte tenu de l'expression (VII,1) :

$$Ln \frac{P'}{\Pi_{\langle NiO \rangle}} = - Ln (x^2_{\ll Ni \gg})$$

or $x_{\ll Ni \gg} + x_{\ll Nb \gg} \neq 1$

ce qui entraîne :

$$Ln \frac{P'}{\Pi_{\langle NiO \rangle}} = - Ln (1 - x_{\ll Nb \gg})^2$$

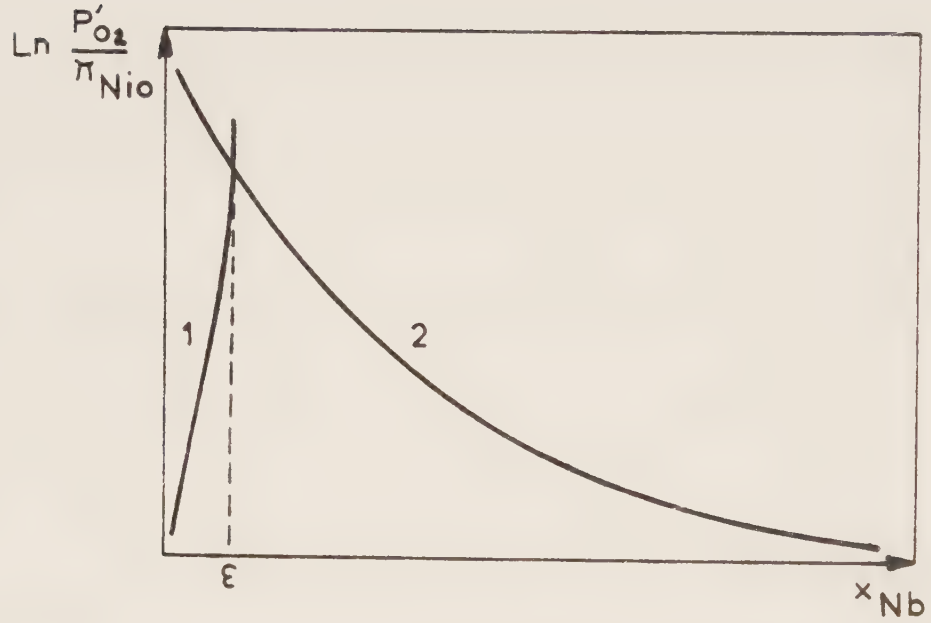


Fig. VII.1

La courbe 2 est relative à l'équilibre :

$$4/5 << Nb >> + |O_2| \rightarrow 2/5 < Nb_2O_5 >$$

L'équation de cette courbe s'écrit compte tenu de l'expression (VII,3) :

$$Ln \frac{P'}{\Pi_{<Nb_2O_5>}} = - Ln (x_{<<Nb>>})^{4/5}$$

or $$\frac{P'}{\Pi_{<Nb_2O_5>}} = \frac{\Pi_{<NiO>}}{\Pi_{<Nb_2O_5>}} \times \frac{P'}{\Pi_{<NiO>}}$$

donc $$Ln \frac{P'}{\Pi_{<NiO>}} = - Ln (x_{<<Nb>>})^{4/5} + Ln \frac{\Pi_{<Nb_2O_5>}}{\Pi_{<NiO>}}$$

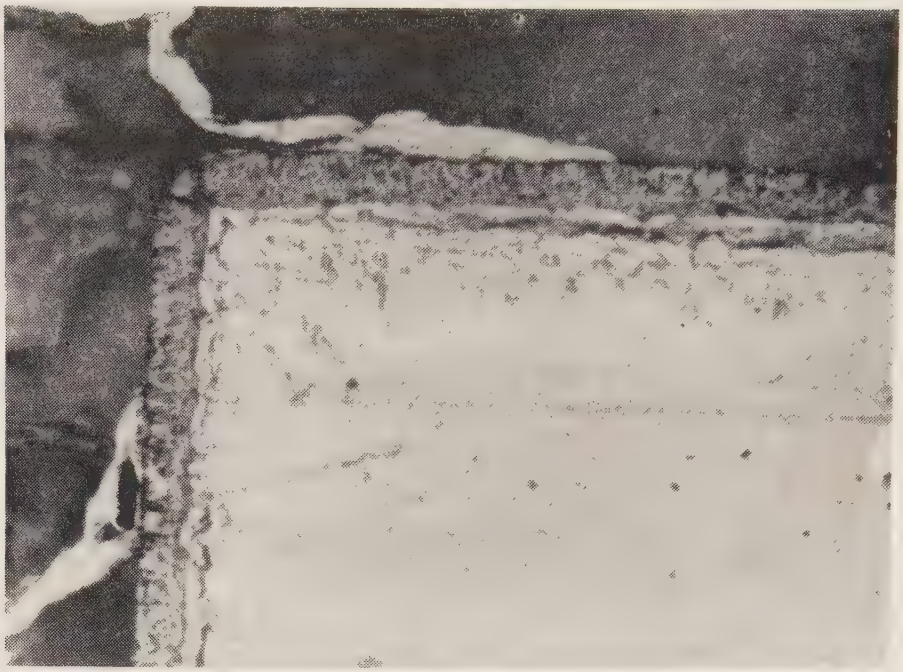
Ces deux courbes se coupent pour

$$- Ln (1 - x_{<<Nb>>})^2 = - Ln (x_{<<Nb>>})^{4/5} + Ln \frac{\Pi_{<Nb_2O_5>}}{\Pi_{<NiO>}}$$

soit $$\frac{\Pi_{<Nb_2O_5>}}{\Pi_{<NiO>}} = \frac{x_{<<Nb>>}^{4/5}}{(1 - x_{<<Nb>>})^2} \neq 10^{-14} \text{ atmosphère}$$

soit $$x_{<<Nb>>} \neq 0$$

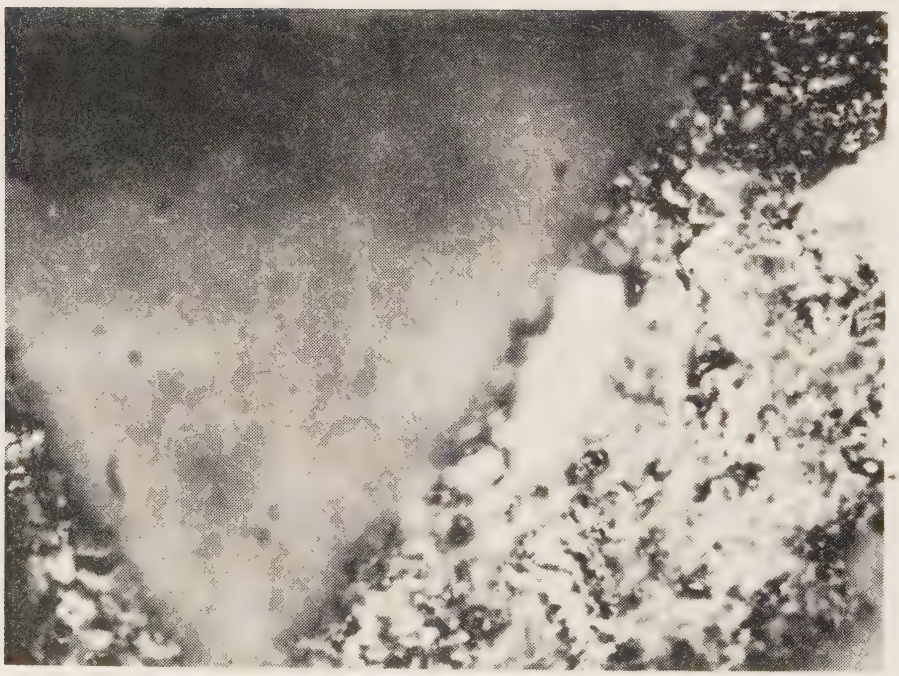
Ainsi pratiquement pour toutes les valeurs de $x_{<<Nb>>}$, l'oxyde le plus stable est le pentoxyde de diniobium auquel correspond la plus faible valeur de la pression d'équilibre. Il s'ensuit que pour nos échantillons, seuls les oxydes de diniobium devraient se former. En fait, la cinétique du phénomène peut modifier cette prévision par suite de l'apparition de gradient de concentration dans la matrice métallique ; mais il y a lieu de penser que les conditions thermodynamiques s'imposeront en début de réaction et qu'elles nous fourniront des renseignements précieux sur l'oxydation.



couche externe

couche interne

Figure VII-2



couche interne

Figure VII-3

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

La mise en température des échantillons est réalisée sous une pression résiduelle de 10^{-4} torr. La température de travail est fixée à 820°C. De façon à ne pas trop perturber l'équilibre mécanique de la balance, on fait pénétrer l'oxygène dans l'enceinte réactionnelle par l'intermédiaire d'une microfuite.

La réaction est arrêtée au bout de douze heures environ par pompage de l'oxygène. La plaquette oxydée est refroidie sous vide puis retirée de l'enceinte pour examens.

III - ETUDE DES PRODUITS FORMES

Pour la gamme des pressions en oxygène que nous nous sommes fixée (1 à 250 torrs), tous les échantillons présentent après oxydation une couche superficielle adhérente très homogène et de couleur verte.

Un cliché de rayons X de la surface de cette plaquette met en évidence un seul composé : l'oxyde de nickel, ce qui est en accord avec la couleur verte qui caractérise cet oxyde à cette température.

L'examen microscopique d'une coupe transversale réalisée dans la plaquette *(figure VII-2)* montre l'existence de deux couches distinctes et superposées. La figure VII-4 donne une microphotographie de la même coupe après examen à la microsonde ; les deux sillons sombres qui traversent les couches sont la trace du faisceau électronique. Etant donné l'aspect homogène de la couche externe, on peut l'attribuer exclusivement à l'oxyde de nickel. On remarquera l'aspect poreux de la couche interne. Pour analyser cette couche interne, nous avons pu écailler partiellement l'oxyde de nickel externe faisant ainsi apparaître en surface la sous-couche. La photographie de la figure VII-3 montre l'aspect de la surface écaillée. Un cliché de rayons X sur une telle surface donne évidemment l'oxyde de nickel, mais il y a apparition de raies supplémentaires correspondant à l'hexaoxo diniobate (V) de nickel (II), $NiNb_2O_6$ et que nous désignerons par niobate de nickel. Ce produit cristallise dans le système orthorhombique.

La figure VII-5 donne une reproduction du diagramme cristallographique sur lequel nous avons indexé les raies du niobate de nickel.

Des renseignements complémentaires relatifs à cette couche interne nous sont fournis par une analyse à la microsonde. On a effectué une analyse linéaire à travers les produits formés *(figure VII-3)* et les résultats sont consignés sur les graphiques de la figure VII-6 et de la figure VII-7.

Ces graphiques donnent le profil de la concentration du nickel et du niobium pour les trajectoires analysées, avec une origine à l'interface externe de la plaquette. Les repères A et B indiquent la position et l'épaisseur de la couche interne. B matérialise la limite entre la matrice métallique et les produits formés perceptibles au microscope.

Sur le passage n° 1, on constate :

1) De très fortes concentrations en niobium dans la couche interne et dans la matrice métallique aux abords de l'interface alliage-oxyde.

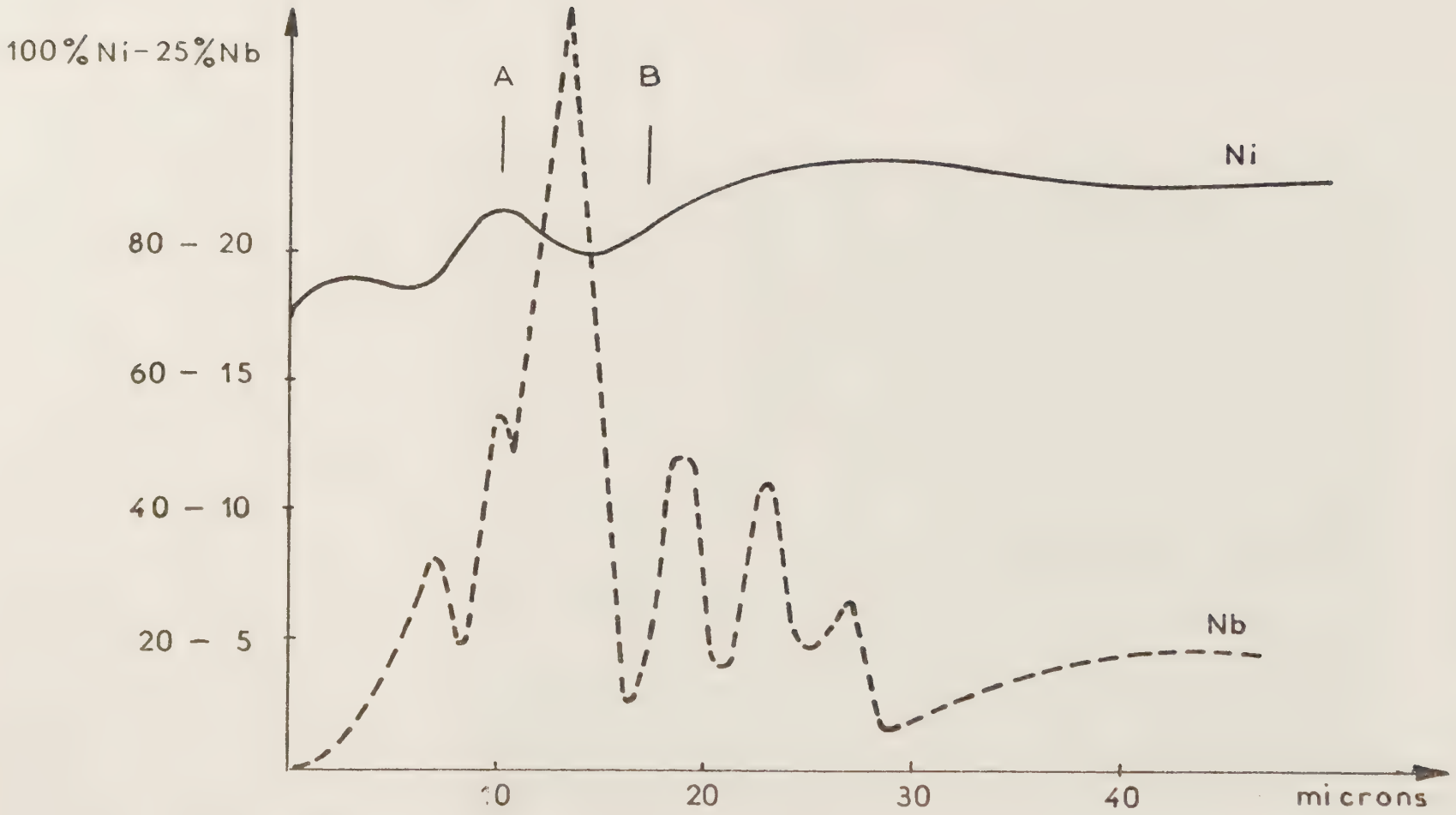
2) La présence de niobium dans la couche externe d'oxyde de nickel.

3) Un gradient de concentration dans la matrice métallique pour les deux éléments alliés. On observe en particulier une très nette diminution de la concentration en niobium quand on se rapproche de l'interface alliage-oxyde.

A l'issue d'un deuxième passage : on enregistre des profils de concentration identiques à ceux relevés lors du premier passage. Toutefois, les points de très fortes concentrations en niobium et que l'on attribue à la présence du niobate sont déplacés. Un tel déplacement permet de suggérer que le niobate de nickel ne forme pas une couche homogène parallèle aux interfaces réactionnels. Aussi, nous avons complété cette étude par l'analyse électronique d'une surface complète de (100 x 100) microns^2. Les figures VII-8 et VII-9 donnent respectivement l'image des fortes concentrations en nickel et en niobium.

La limite supérieure de chaque photographie correspond à l'interface externe de l'échantillon oxydé. On constate effectivement la présence d'agrégats disposés dans la couche interne et sur une faible épaisseur de la matrice métallique.

Figure VII-4



Profil de concentration en poids

Passage n° 1

Fig. VII_6

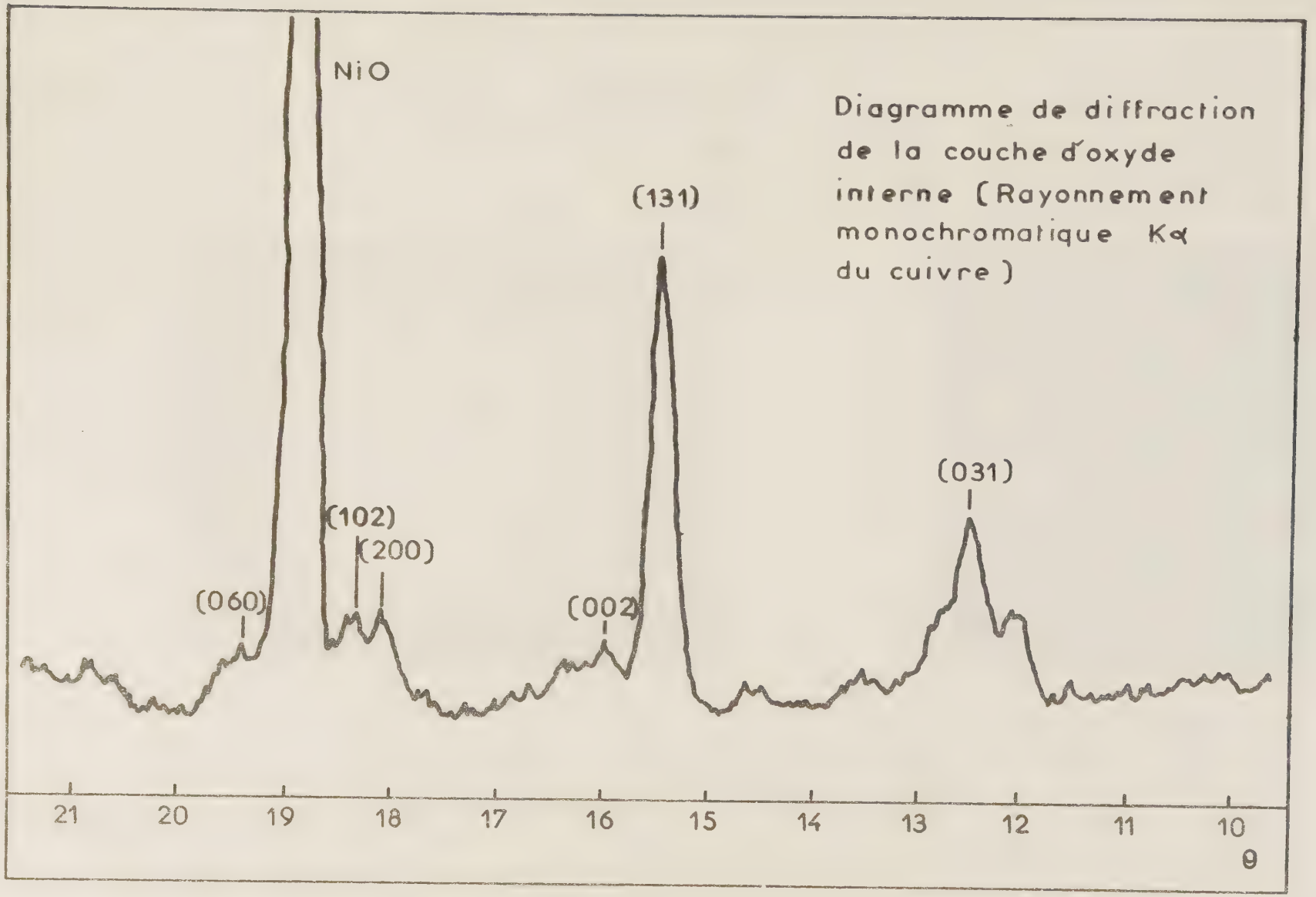
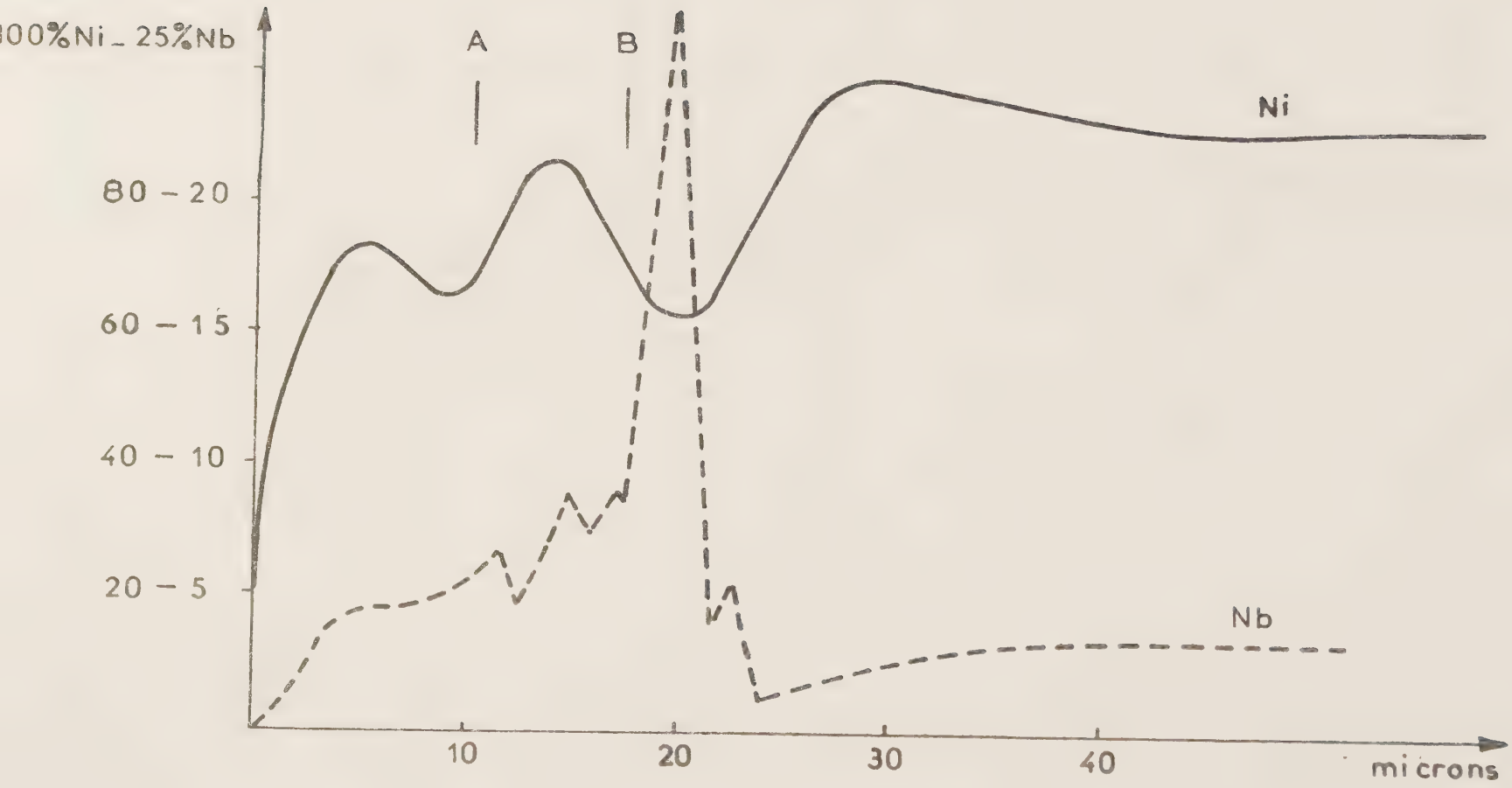

NiO
(131)
(031)
(102)
(200)
(060)
(002)
Diagramme de diffraction de la couche d'oxyde interne (Rayonnement monochromatique Kα du cuivre)
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
θ

Fig. VII_5



Profil de concentration en poids
Passage n° 2

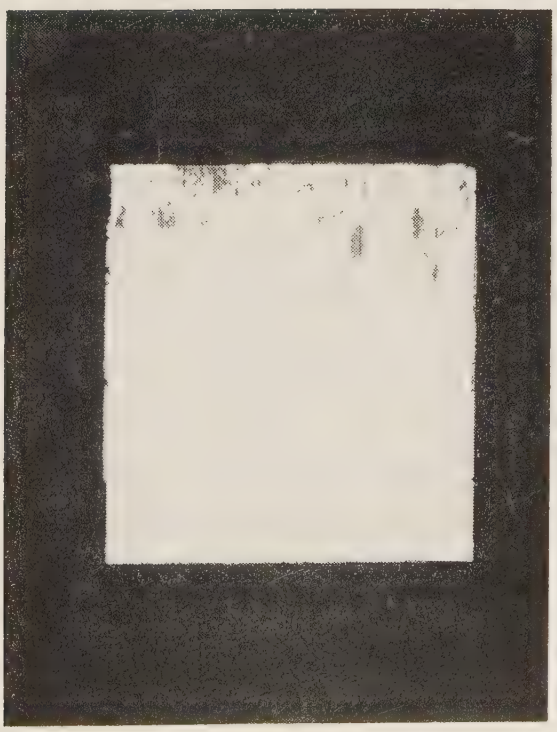
Fig. VII.7

100 μ

Niobium

Figure VII-8

100 μ



Nickel

Figure VII-9

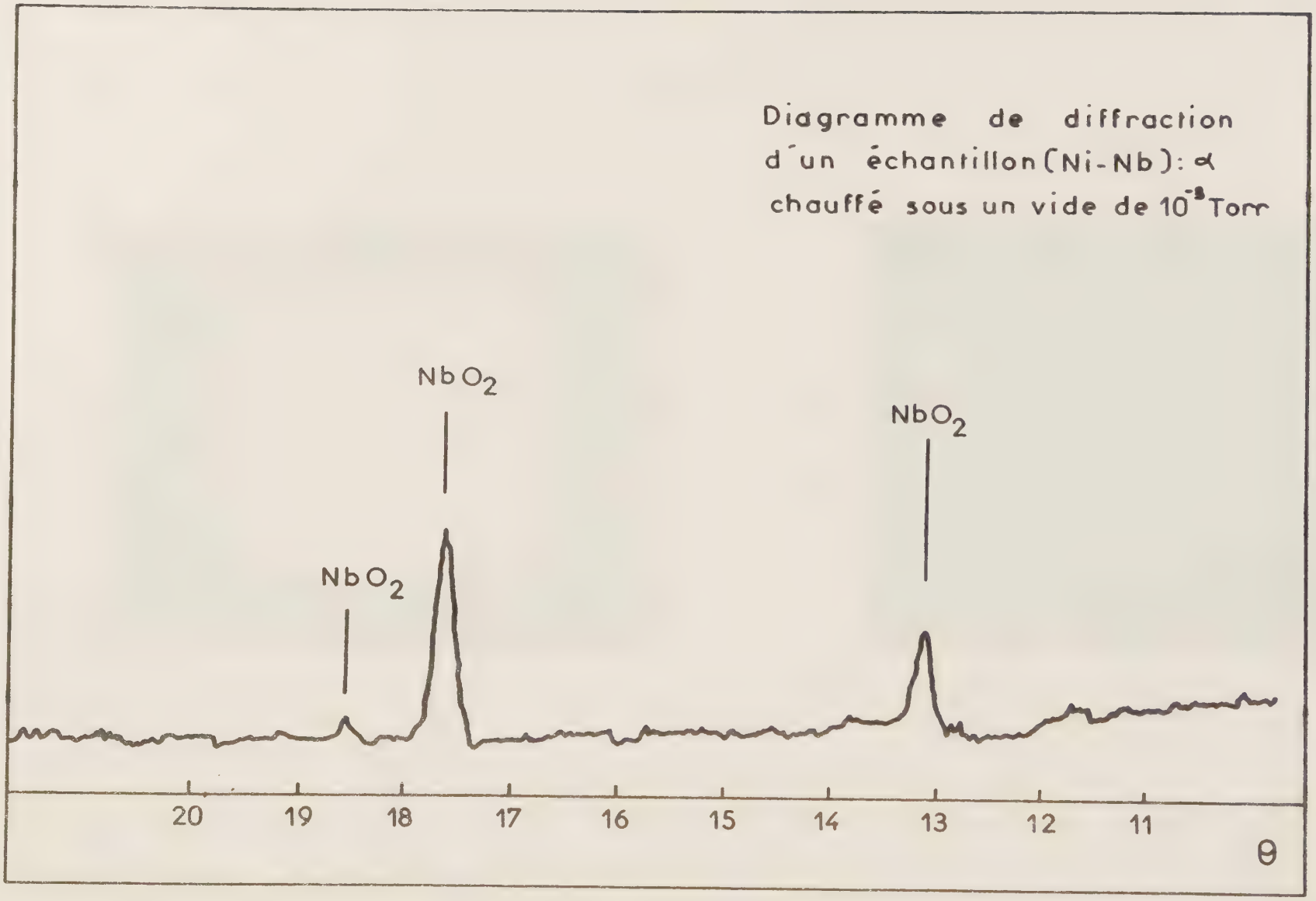


Diagramme de diffraction
d'un échantillon (Ni-Nb): α
chauffé sous un vide de 10^{-8} Torr
NbO_2
NbO_2
NbO_2
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
θ

Fig. VII.10

La présence du niobate de nickel qui n'est pas un produit direct de l'oxydation de l'alliage, impose une étape pour la formation du pentoxyde de diniobium. L'absence de cette phase dans le produit final s'explique par la présence simultanée de l'oxyde de nickel en très grande quantité qui provoque la précipitation du pentoxyde de diniobium en niobate de nickel.

La cinétique d'oxydation du nickel pur étant une fonction en $P^{1/6}$ de la pression d'oxygène, nous avons tenté de mettre en évidence l'étape de formation de l'oxyde de niobium en travaillant sous de très faibles pressions d'oxygène (10^{-4} torr) et sur des temps très courts de l'ordre de cinq minutes. Pour de telles conditions expérimentales, le cliché de rayons X de l'échantillon oxydé donne trois raies d'intensité assez faible que l'on peut attribuer au dioxyde de niobium NbO_2 *(figure VII-10)*. Comme nous l'avions prévu, l'oxyde de nickel n'apparaît pas dans ce diffractogramme.

A l'issue de ces résultats et en considérant le diagramme d'équilibre du pentoxyde de diniobium et de l'oxyde de nickel (53), le mécanisme de la formation des produits au cours de l'oxydation peut se définir de la façon suivante :

Au début de la réaction et en accord avec les conditions thermodynamiques précédemment établies, il y a oxydation du niobium avec comme état final le degré + 5. Cette étape provoque un appauvrissement du niobium à l'interface alliage-oxyde. Ce fait nous est confirmé par le gradient de la concentration en niobium relevé en microsonde *(figures VII-6 et VII-7)*.

Cet appauvrissement favorise la formation de l'oxyde de nickel dont la quantité ne va cesser de croître. Pour expliquer les produits finaux de la réaction, il suffit alors de se référer au diagramme d'équilibre de Nb_2O_5 et de NiO qui confirme que pour de très riches concentrations en oxyde de nickel, ce qui est le cas pour nos échantillons, il y a équilibre entre deux phases : la phase niobate de nickel et la phase oxyde de nickel pour laquelle il peut y avoir une faible dissolution de Nb_2O_5. La possibilité d'une faible dissolution de Nb_2O_5 dans NiO justifie les diagrammes de concentrations en microsonde qui mettent en évidence la présence du niobium dans la couche externe d'oxyde de nickel. La faible concentration en pentoxyde de diniobium et les dimensions comparables des ions Ni^{2+} et Nb^{5+} (0,7 pour 0,78 Å) n'ont pas permis de constater un déplacement du spectre de rayons X relatif à la couche externe d'oxyde de nickel.

IV - ETUDE CINETIQUE

L'étude cinétique de l'oxydation a été réalisée à 820°C pour les trois types d'échantillons et pour différentes pressions d'oxygène pur. Le domaine de pression étudié est compris entre 1 et 250 torrs.

A - Régime cinétique

Les enregistrements thermogravimétriques relatifs aux trois types d'échantillons : 3,2 % d'atomes de niobium, 2,3 % d'atomes de niobium et 0,94 % d'atomes de niobium, sont donnés par les figures VII-11, VII-12 et VII-13. L'allure de ces courbes nous a conduits à envisager des lois cinétiques du type parabolique de la forme :

$$\Delta m^2 = kt$$

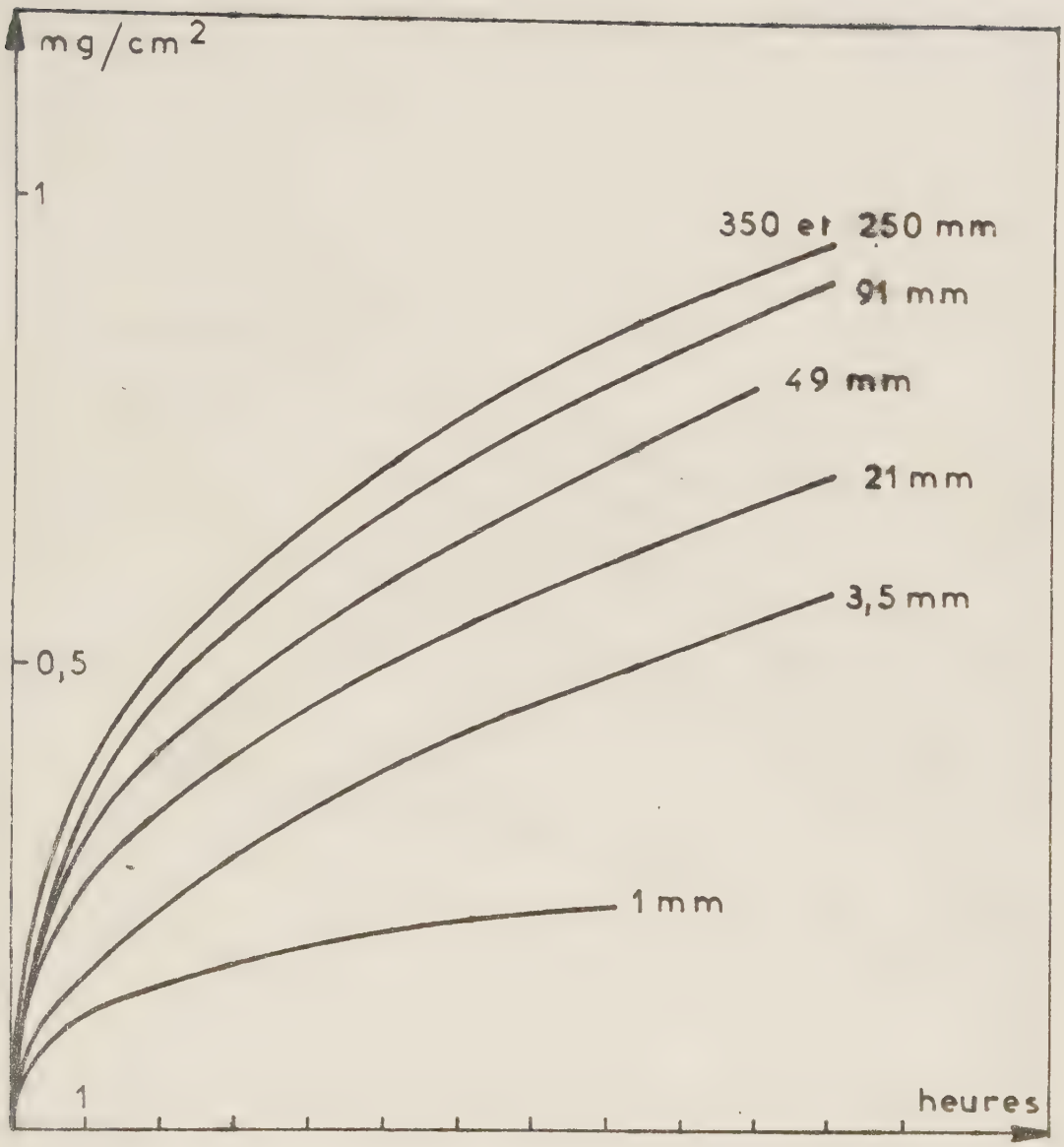
où Δm représente l'accroissement de masse de l'échantillon et k la constante de vitesse.

Pour vérifier cette loi, on a reporté sur les figures VII-14, VII-15 et VII-16, le carré des accroissements de masse en fonction du temps.

Après un temps d'oxydation supérieur à deux heures, on a un accord satisfaisant avec la loi parabolique.

La constante de vitesse k ramenée à l'unité de surface a été calculée pour un temps d'oxydation supérieur à deux heures. Les résultats sont consignés dans le tableau VII-1.

Quelle que soit la concentration en niobium, et la pression de travail, on peut conclure à un régime cinétique réglé par une diffusion.

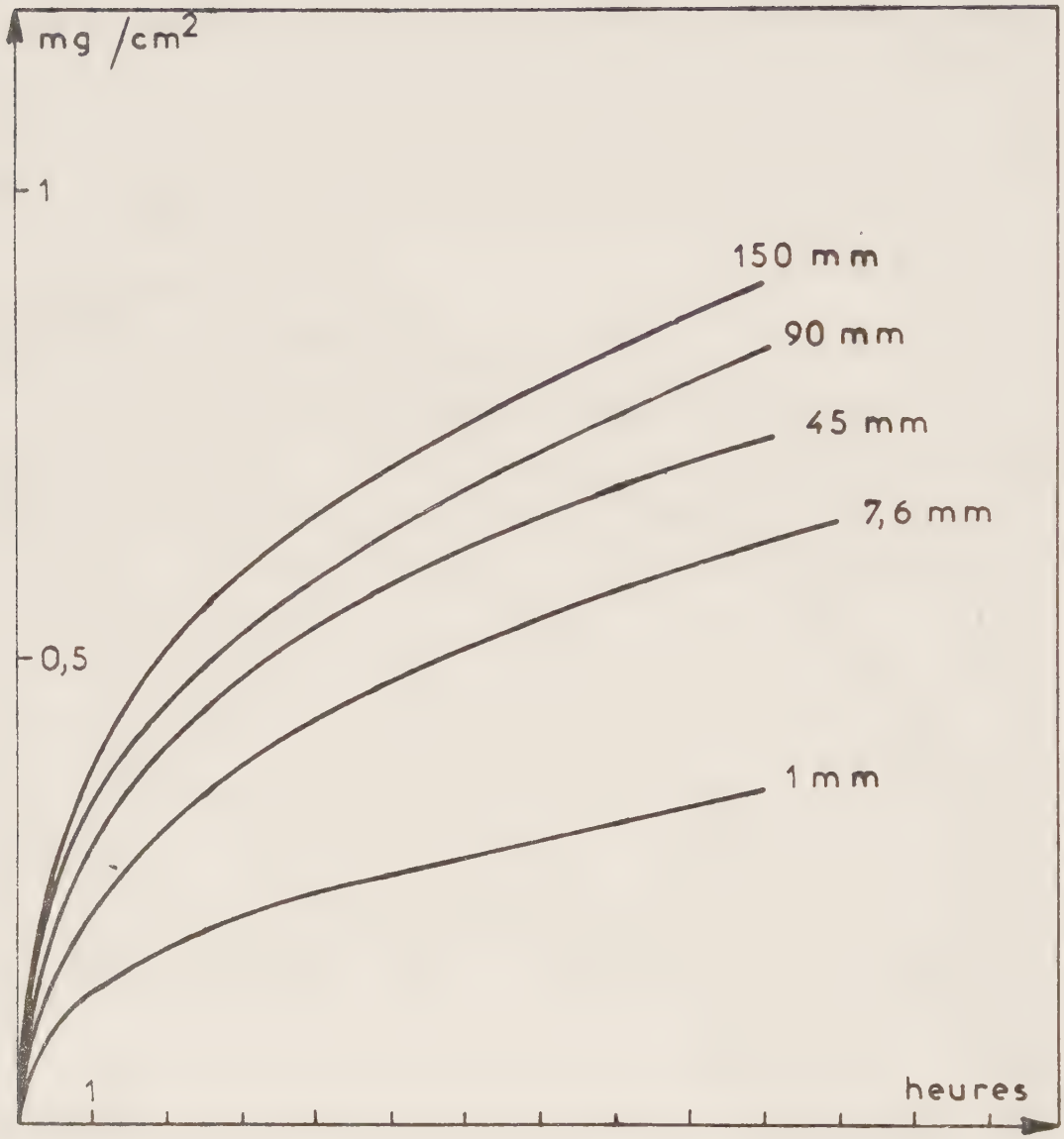


Ni - Nb : α 3,2 atomes % de Nb

Cinétique d'oxydation

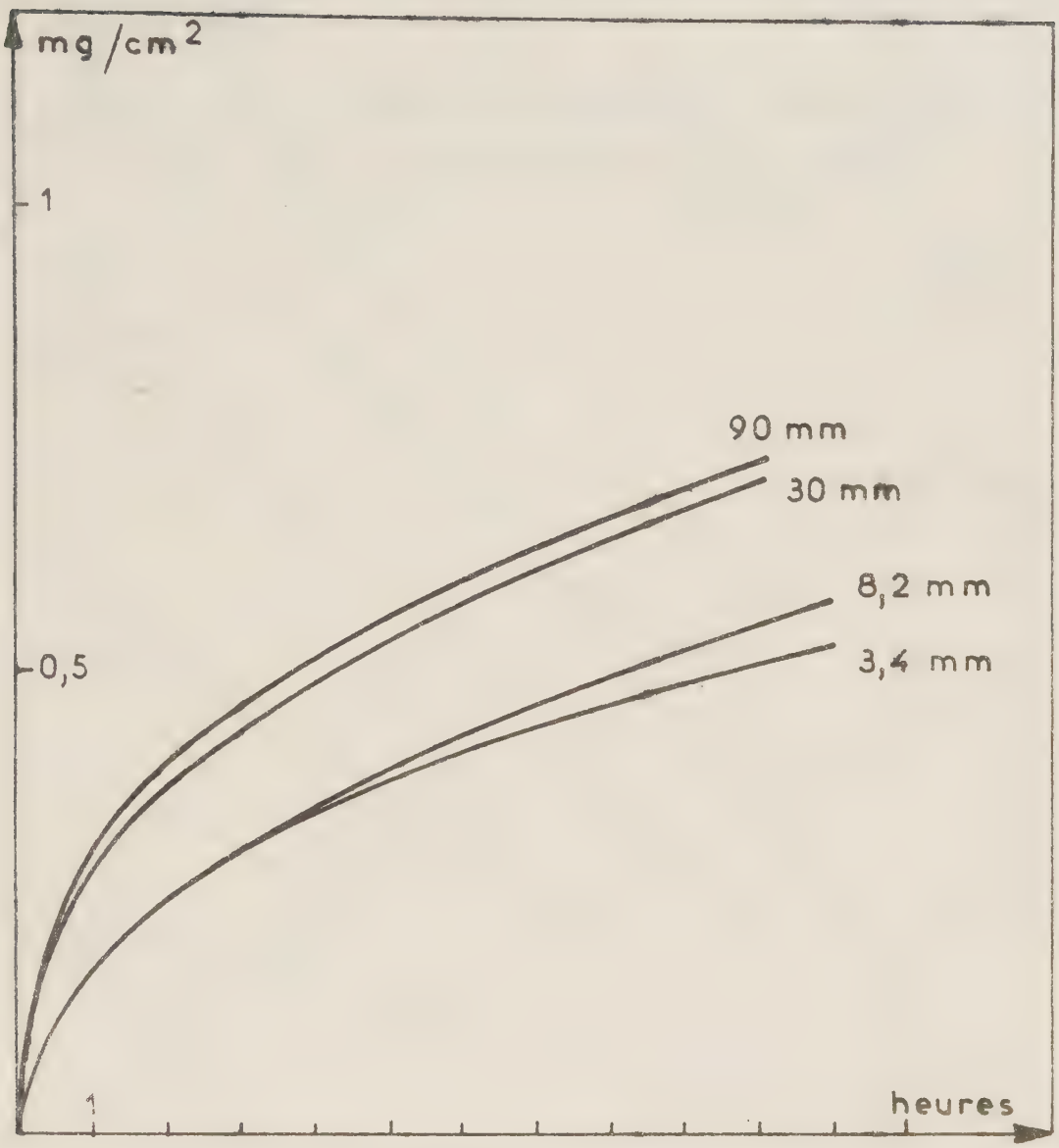
T = 820 ° C

Fig. VII - 11



Ni-Nb: α 2,3 atomes % de Nb
Cinétique d'oxydation
T = 820 ° C

Fig. VII_12



Ni-Nb: α 0,94 atome % de Nb
Cinétique d'oxydation
T = 820° C

Fig. VII_13

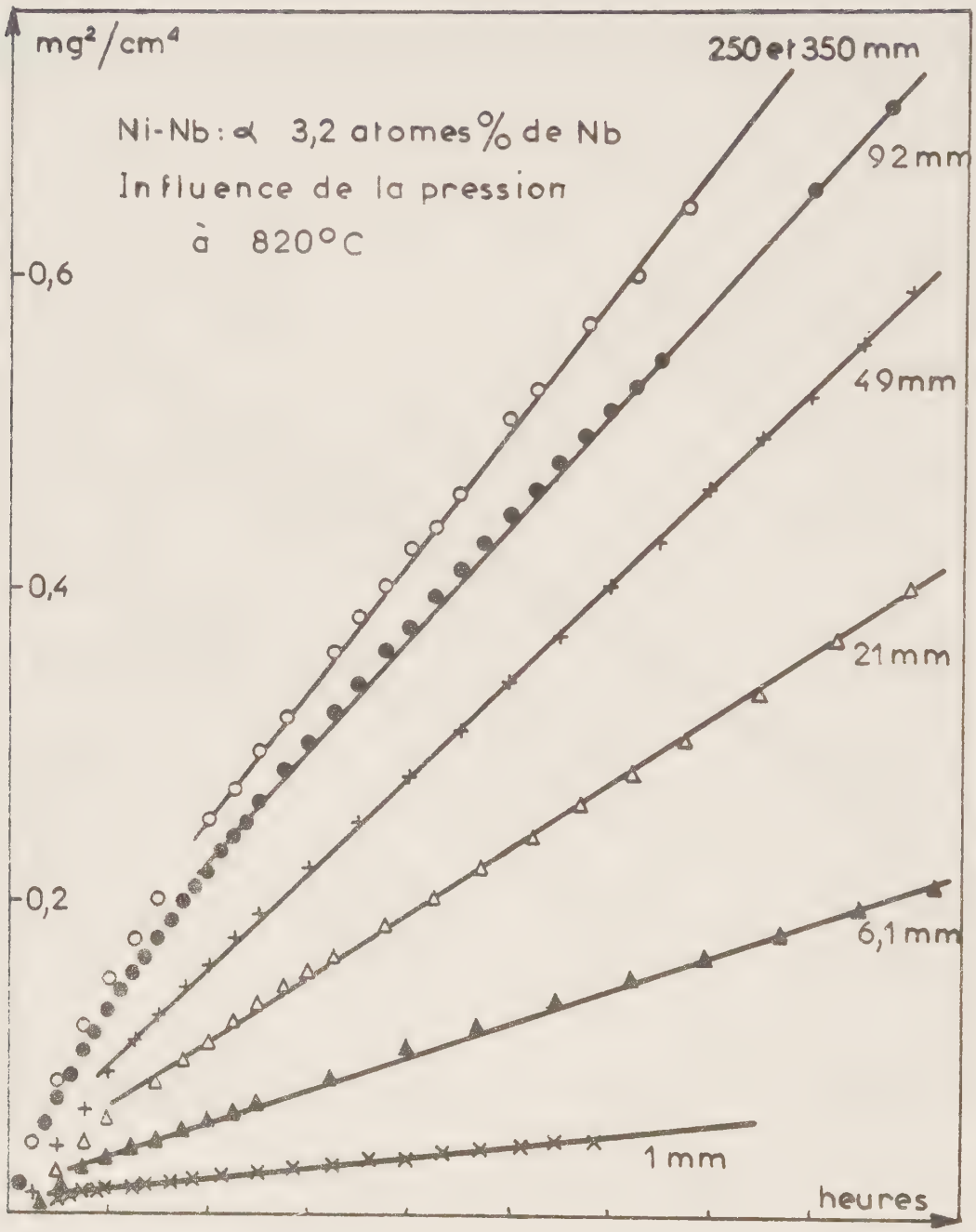

mg²/cm⁴
250 et 350 mm
Ni-Nb : α 3,2 atomes % de Nb
Influence de la pression
à 820°C
92 mm
49 mm
21 mm
6,1 mm
1 mm
0,6
0,4
0,2
heures

Fig. VII-14

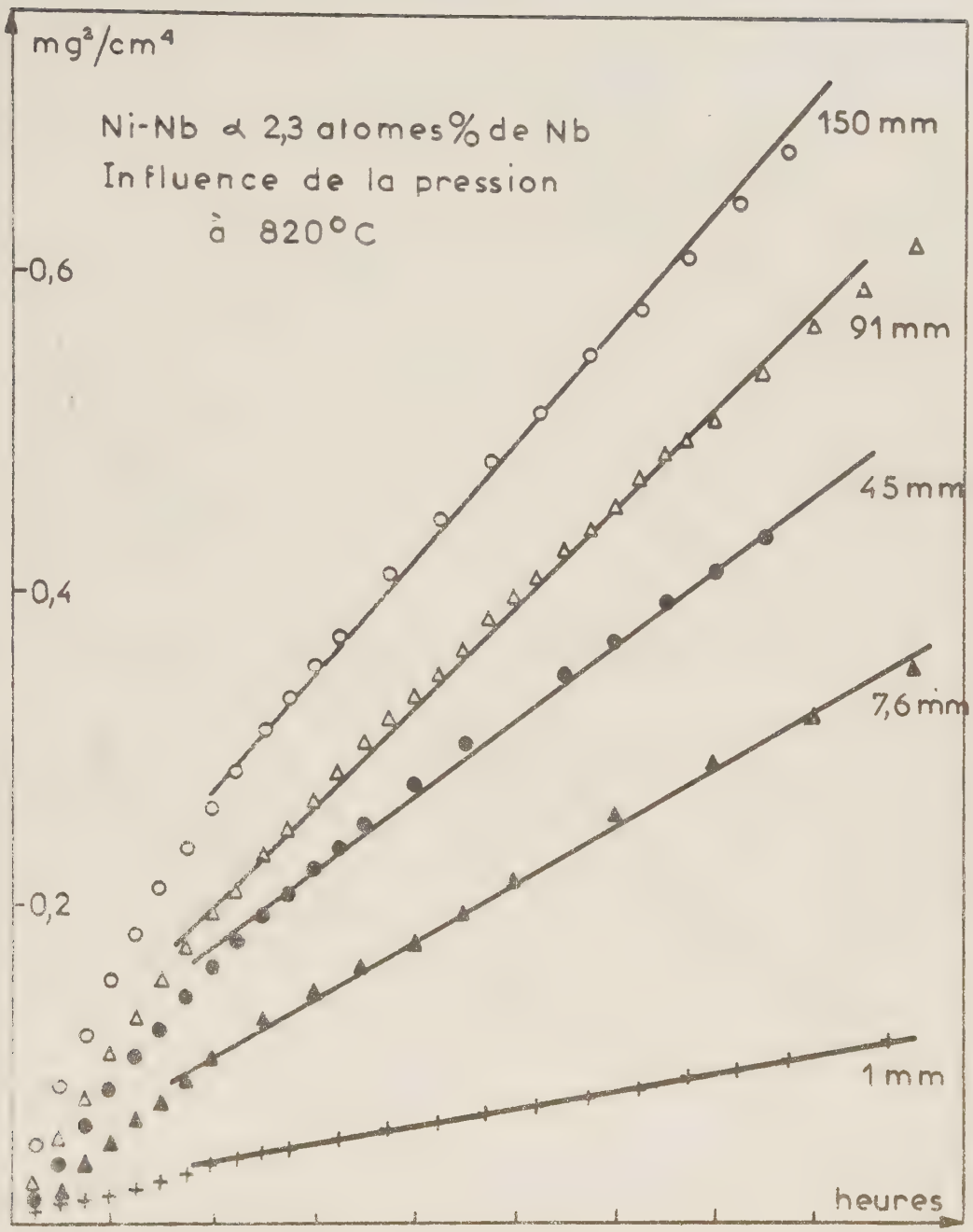

mg²/cm⁴
Ni-Nb à 2,3 atomes % de Nb
Influence de la pression
à 820°C
0,6
0,4
0,2
150 mm
91 mm
45 mm
7,6 mm
1 mm
heures

Fig. VII.15

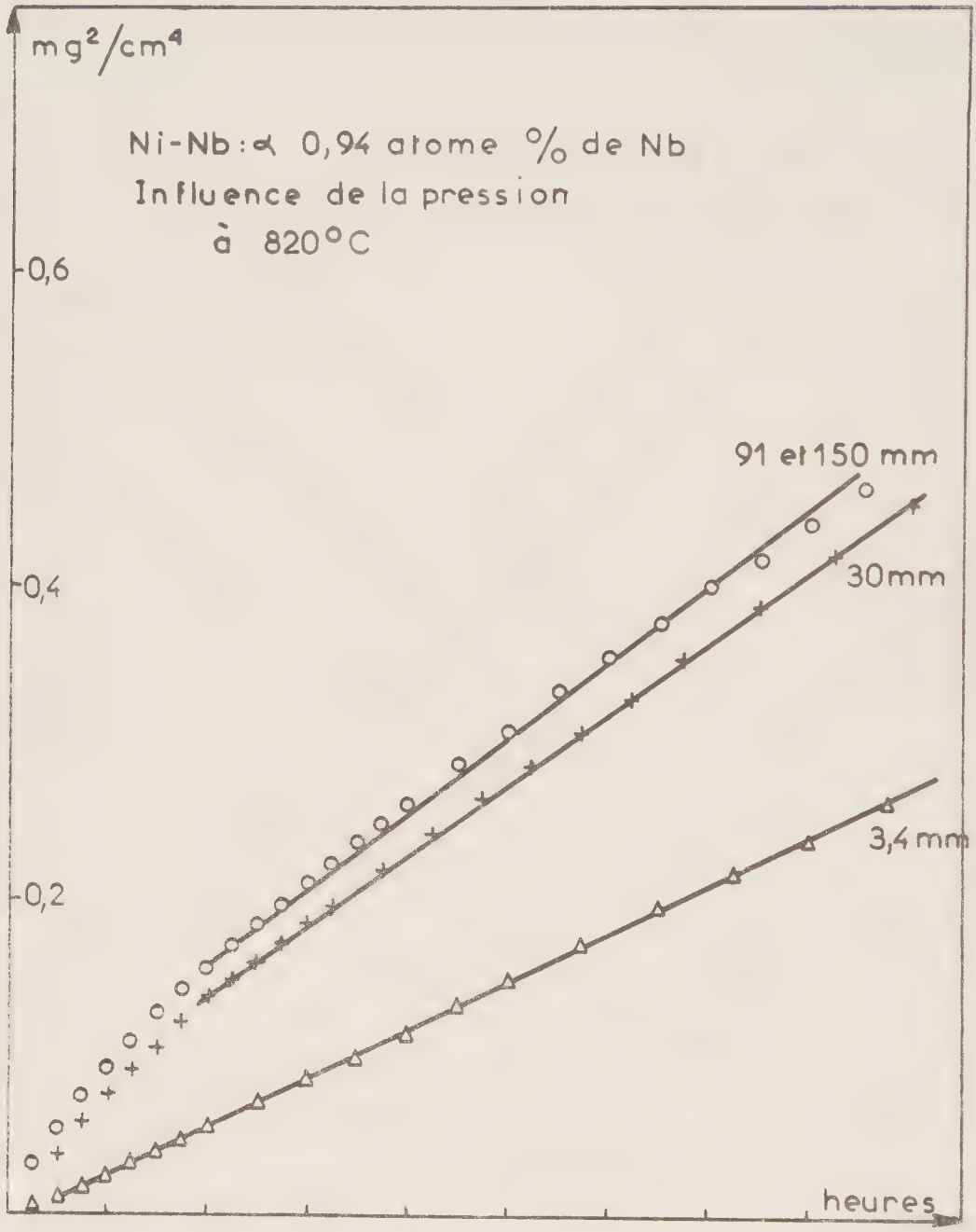

mg²/cm⁴
Ni-Nb : α 0,94 atome % de Nb
Influence de la pression
à 820°C
0,6
0,4
0,2
91 et 150 mm
30mm
3,4 mm
heures

Fig. VII-16

B - Influence de la concentration du niobium sur la constante de vitesse k

De façon générale, on constate une augmentation de la constante de vitesse avec la teneur en niobium dans l'alliage.

D'autre part, pour pouvoir comparer dans des conditions expérimentales strictement identiques la cinétique de ces alliages avec celle du nickel pur, nous avons entrepris une étude sur ce métal. Nos résultats *(Tableau VII-A)* donnent des constantes de vitesses supérieures à celles obtenues pour les alliages dans les mêmes conditions expérimentales. Il s'ensuit que la variation de la constante de vitesse en fonction de la teneur en niobium varie de façon discontinue pour une concentration nulle en niobium. Dans un paragraphe ultérieur, nous proposerons une explication à ce phénomène.

C - Influence de la pression d'oxygène sur la constante de vitesse k

Les figures VII-17 et VII-18 donnent la variation de la constante de vitesse en fonction de la pression d'oxygène pour les trois compositions en niobium et pour le nickel pur. Dans le cas des alliages et pour des pressions d'oxygène supérieures à 100 torrs, on constate que la constante de vitesse tend rapidement vers une valeur asymptotique. Dans la zone basse pression, nous avons vérifié que la variation de la constante de vitesse suit une loi de pression en $\sqrt{P}$. La vérification de cette loi pour l'échantillon n° 3 à 3,2 % d'atomes de niobium est illustrée dans la figure VII-19. Ce dernier résultat laisse présager une dissociation de l'oxygène à l'adsorption.

En définitive, on peut proposer une loi générale de pression de la forme :

$$k = \frac{k_0 K \sqrt{P}}{1 + K \sqrt{P}}$$

Pour le nickel pur, nous avons vérifié une loi en $P^{1/6}$. Il s'ensuit que dans le domaine de pression étudié, l'influence de la pression est moins importante pour les alliages que pour le nickel pur.

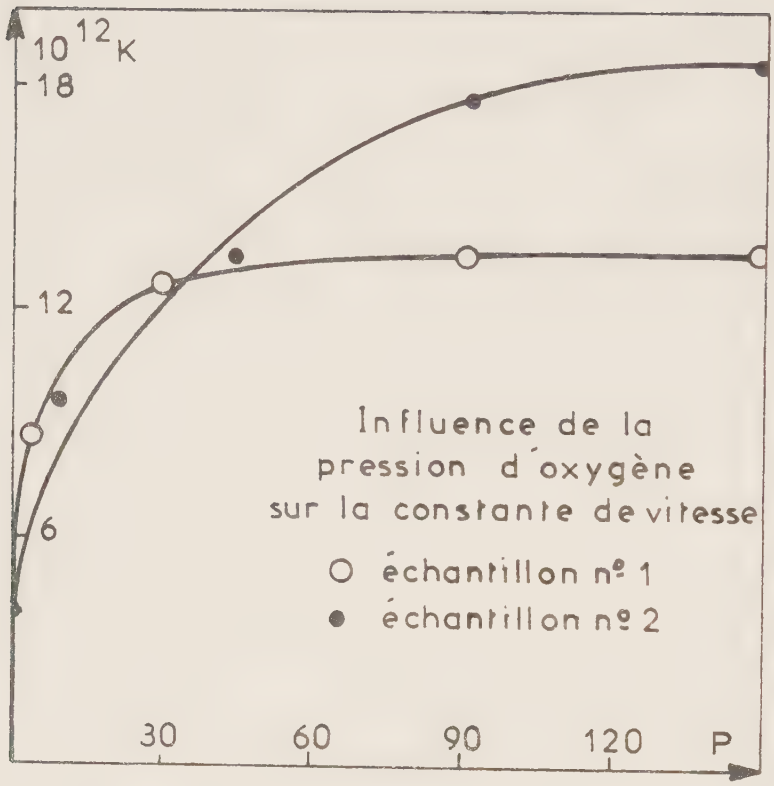

10^{12} K
18
12
6
Influence de la
pression d'oxygène
sur la constante de vitesse
○ échantillon nº 1
● échantillon nº 2
30
60
90
120
P

Fig. VII-18

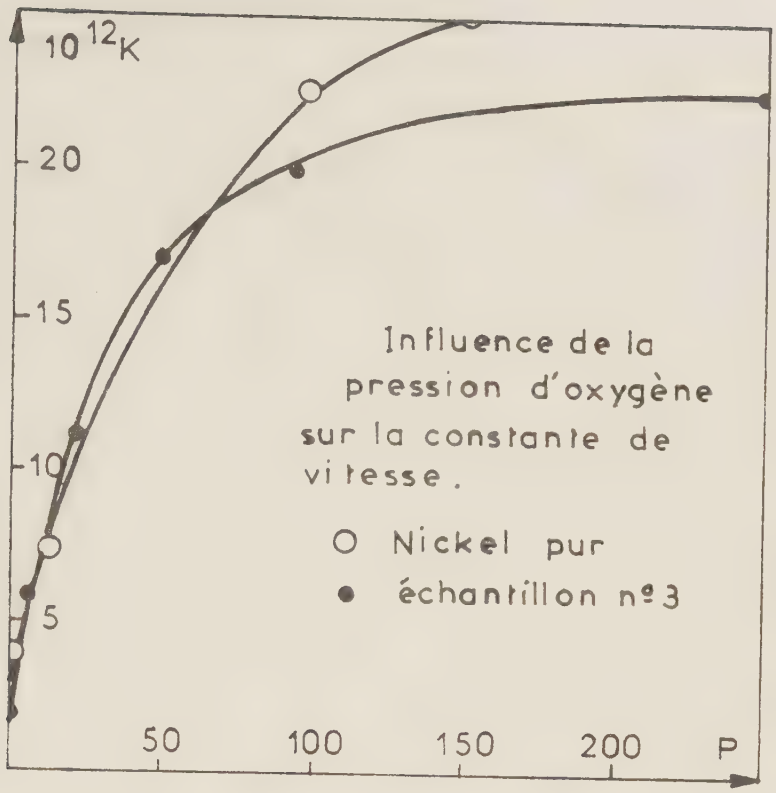


Fig. VII.17

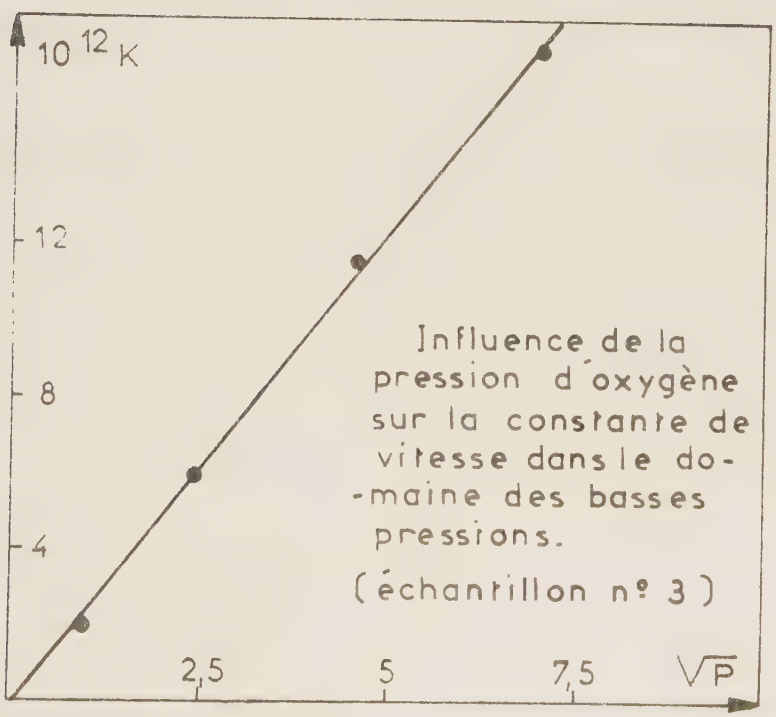


Fig. VII.19

Tableau VII-A

Constantes de vitesse k

Echantillon n° 3 : 3,2 % d'atomes de niobium

Pression (mm Hg)	350	250	92	49	21	6,1	1
Constante de vitesse : $k \times 10^{12}$	23,5	23,5	19,94	17,27	11,65	6,05	1,96

Echantillon n° 2 : 2,3 % d'atomes de niobium

Pression (mm Hg)	150	91	45	7,6	1
Constante de vitesse : $k \times 10^{12}$	18,5	17,71	13,53	9,7	4

Echantillon n° 1 : 0,94 % d'atomes de niobium

Pression (mm Hg)	150	91	30	3,1
Constante de vitesse : $k \times 10^{12}$	13,53	13,53	12,70	8,63

Nickel pur (nos résultats)

Pression (mm Hg)	150	94	15	2,2
Constante de vitesse : $k \times 10^{12}$	25	23	14	8

V - *INTERPRETATION DES RESULTATS*

Les divers résultats expérimentaux peuvent se résumer ainsi :

1) L'oxydation des alliages nickel-niobium phase α se caractérise par la formation prépondérante de l'oxyde de nickel sauf au début de la réaction où l'on fabrique des oxydes de niobium.

2) Le régime cinétique est parabolique donc nécessairement réglé par une diffusion.

3) L'influence de la pression sur la constante de vitesse est pratiquement nulle pour des pressions supérieures à 40 torrs.

4) Il y a une faible dissolution du pentoxyde de diniobium dans l'oxyde de nickel externe.

Compte tenu des résultats théoriques acquis sur l'oxydation des métaux purs et des alliages, ces renseignements nous permettent d'envisager deux mécanismes différents.

a) Le régime cinétique a pour processus limitant une diffusion du nickel dans l'alliage avec une oxydation sélective du nickel dans la mesure où l'on peut négliger au bout d'un temps suffisant l'oxydation du niobium, c'est-à-dire pratiquement dès que la loi parabolique est convenablement suivie.

L'expression de la vitesse s'écrit dans ce cas *(voir chapitre IV)* :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{4\, z^2\, V_M^2\, D_2\, C_{o(Ni)}^2}{\Pi X}$$

avec $$k = \frac{4\, z^2\, V_M^2\, D_2\, C_{o(Ni)}^2}{\Pi}$$

L'expression de la constante de vitesse fait apparaître la concentration en nickel au coeur de l'alliage. Il s'ensuit que cette constante de vitesse devrait diminuer pour des teneurs croissantes en niobium.

Nos résultats étant en désaccord avec cette condition, nous allons envisager le deuxième mécanisme.

b) Le régime cinétique a pour processus limitant une diffusion du défaut $\delta = |< > {}^{2-}_{2+}, h^{2+}|$ dans l'oxyde de nickel protecteur.

La présence du niobate de nickel dans les produits formés, la possibilité d'un équilibre entre la phase niobate de nickel et la phase oxyde de nickel susceptible de dissoudre de faibles quantités de pentoxyde de diniobium, nous conduisent à conclure que le niobium détecté par la microsonde dans l'oxyde de nickel externe, se trouve à un degré d'oxydation + 5 : Nb^{5+}.

Le problème est alors celui d'une diffusion d'un défaut dans un oxyde contenant des impuretés de valence supérieure. On a vu dans le chapitre V que la vitesse d'un tel processus s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \frac{n}{z} C_{Mi}$$

dans notre cas où $z = 2$ et $n = 3$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\alpha D}{X} \frac{3}{2} C_{Nb^{5+}}$$

avec $$k = \frac{3 \alpha D}{2} C_{Nb^{5+}}$$

Il y a lieu de penser que l'enrichissement en pentoxyde de diniobium dans les produits formés est fonction de la concentration du niobium dans l'alliage et que par conséquent la concentration des ions Nb^{5+} dans l'oxyde variera dans le même sens que celle de l'alliage.

Compte tenu des approximations faites pour le calcul de k_i, la constante de vitesse apparaît bien fonction de la concentration en niobium dans l'oxyde et sans influence notable de la pression.

Nous retiendrons ce mécanisme pour interpréter la cinétique d'oxydation des alliages binaires nickel-niobium phase α.

A priori, l'expression de la constante de vitesse que nous venons d'adopter ne permet pas d'expliquer la valeur anormalement supérieure de k pour le nickel pur. Mais k est le produit de deux termes, l'un est relatif à la concentration du niobium, l'autre est fonction de l'énergie d'activation apparente du phénomène. Or, nous avons montré chapitre V que la présence d'une impureté de valence supérieure augmentait cette énergie d'activation apparente et par suite faisait diminuer la valeur de k. Il s'ensuit que la présence des ions Nb^{5+} dans l'oxyde de nickel est à l'origine de deux effets inverses sur les deux termes précédemment définis dans l'expression de la constante de vitesse.

Notre modèle n'est donc pas incompatible avec une augmentation de la vitesse en fonction de la teneur en niobium et avec une valeur anormalement supérieure pourle nickel pur.

CHAPITRE VIII

- ETUDE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES NICKEL-NIOBIUM -

- PHASE β ET PHASE γ -

I - ALLIAGES NICKEL-NIOBIUM : PHASE β

La solution solide β a une composition voisine de celle de Ni_3Nb. Elle cristallise dans le système orthorhombique P_{mmn} (54). Les paramètres de la maille sont :

a = 5,07 Å b = 4,55 Å c = 4,24 Å

Le domaine d'existence de cette solution solide est compris entre 23,5 % et 26,5 % d'atomes de niobium. Notre étude a été faite sur une solution solide à 24,5 % d'atomes de niobium.

Cet alliage présente une très grande dureté et nous avons déjà signalé les difficultés rencontrées pour le tronçonnage du lingot. L'oxydation de cet alliage a été réalisée à 820°C et sous différentes pressions d'oxygène pur : 180 - 80 - 15 - 1 et 0,5 torrs. Dans le cadre de nos observations, il y a lieu de distinguer les expériences faites sous des pressions d'oxygène supérieures ou inférieures à 15 torrs.

A - La pression d'oxygène est supérieure à 15 torrs

1) Etude des produits formés au cours de l'oxydation

Pour suivre l'évolution des produits formés, nous avons analysé des échantillons traités sur des temps différents :

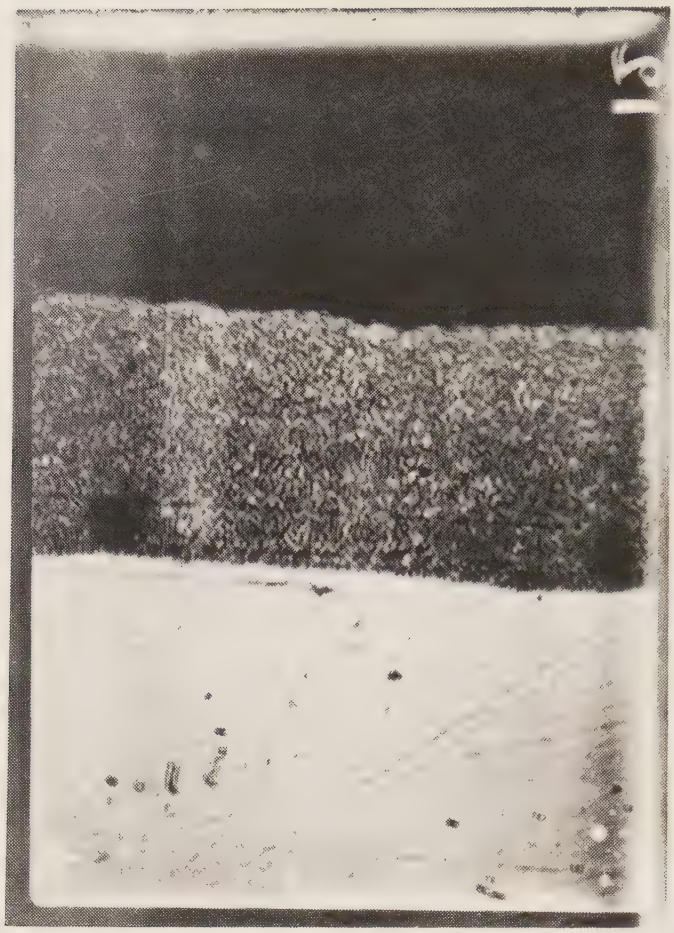


Figure VIII-1 x 780

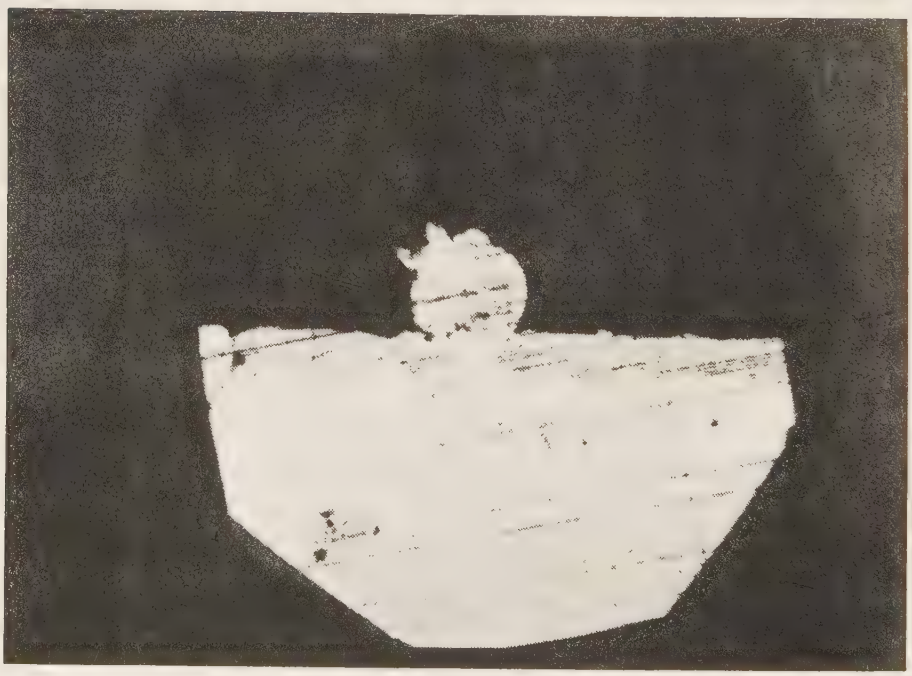


Figure VIII-3 x 96

Echantillon n° 1 : le temps d'oxydation est de vingt minutes.

Bien que très attaqué par l'oxygène, l'échantillon ne présente pas une pellicule superficielle d'oxyde. Le cliché de rayons X donne un spectre complexe de la surface. On y relève :

- les deux raies principales de l'oxyde de nickel : NiO (111) (200) qui apparaissent avec une très faible intensité,
- la raie (040) du niobate de nickel,
- le spectre complet du nickel pur,
- le spectre complet du pentoxyde de diniobium sous sa forme basse température α (55).

Echantillon n° 2 : le temps d'oxydation est de deux heures.

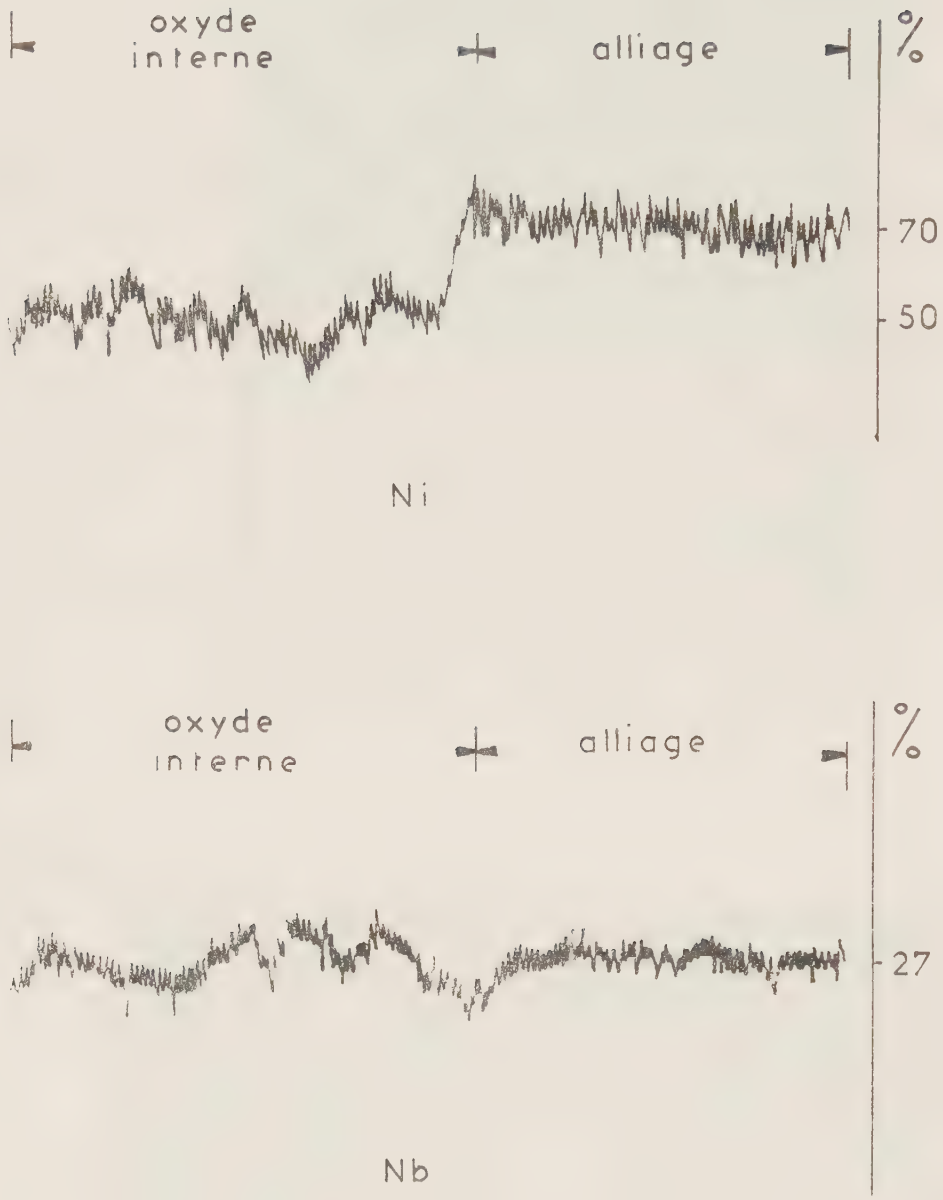
Le cliché de rayons X de la surface de l'échantillon montre une très nette diminution de l'intensité des raies relatives au pentoxyde de diniobium. Par contre, les intensités des raies de l'oxyde de nickel et du niobate de nickel augmentent. La phase nickel pur est toujours présente.

Echantillon n° 3 : le temps d'oxydation est de dix huit heures.

Sur le cliché de rayons X, on constate l'absence du pentoxyde de diniobium, mais on relève un spectre complet pour le niobate de nickel et une évolution toujours croissante de l'oxyde de nickel. La phase nickel pur s'estompe et ne laisse apparaître que les raies (111) et (200) sous faible intensité.

A l'issue de ces examens radiocristallographiques, nous avons effectué des observations microscopiques sur une coupe transversale de ces divers échantillons. La figure VIII-1 donne l'image d'une coupe transversale réalisée dans l'échantillon n° 1 oxydé vingt minutes.

On constate la présence d'une zone de corrosion très homogène et relativement épaisse : 30 microns environ. Le profil des concentrations en nickel et en niobium relevé en microsonde et suivant une direction perpendiculaire aux interfaces (figure VIII-2) confirme le caractère hétérogène de la région oxydée



Profil des concentrations
en poids en nickel et en nobium

Fig. VIII.2

que l'on peut attribuer à une zone d'oxydation interne. Les examens radiocristallographiques de la surface de l'échantillon oxydé nous ont en effet permis d'observer la présence d'une phase de nickel pur. Or ce nickel appartient nécessairement à la matrice métallique cristallisant dans un système différent de celui du nickel pur. Il y a donc recristallisation des atomes de nickel et la présence de cette nouvelle phase à la surface de l'échantillon ne peut s'expliquer que par une dissolution de l'oxygène dans l'alliage suivie d'une précipitation du niobium sous forme d'oxyde qui libère le nickel du réseau Ni_3Nb.

L'absence de pellicule superficielle sur l'échantillon est aussi un critère d'oxydation interne.

Pour justifier entièrement cette hypothèse, nous avons utilisé un témoin sous la forme d'un fil de platine de très faible diamètre soudé à la surface de l'échantillon. Après oxydation, on constate sur la figure VIII-3 qui est une microphotographie d'une coupe transversale effectuée au niveau du témoin, que le fil de platine est resté en surface. Donc la couche d'oxyde s'est développée au détriment de l'alliage.

Ce résultat confirme bien une oxydation interne.

Les figures VIII-4 et VIII-5 sont des microphotographies de coupes transversales effectuées dans l'échantillon n° 3 oxydé 18 heures. On observe la formation du niobate de nickel et de l'oxyde de nickel à l'interface externe.

Les conditions thermodynamiques d'oxydation sélective que nous avons établies pour la solution solide α sont d'autant plus valables pour la solution solide β qui est plus riche en niobium. Il s'ensuit que le niobium s'oxyde préférentiellement au début de la réaction. Cette oxydation interne et relativement importante ne laisse plus que le nickel dans sa propre phase en contact direct avec l'oxygène. Il y a donc oxydation du nickel. Les quantités de pentoxyde de diniobium étant assez importantes, l'oxyde de nickel formé sera consommé sous forme de niobate de nickel et il faudra attendre un temps assez long pour voir apparaître exclusivement NiO en surface. En conclusion, on retrouve un mécanisme de formation des produits comparable à celui proposé pour la solution solide α. Mais dans ce cas, les fortes concentrations en niobium permettent de mieux observer les étapes relatives à l'oxydation du niobium.

L'ensemble des produits formés matérialise le diagramme d'équilibre entre NiO et Nb_2O_5.

Ces résultats sont à rapprocher des observations faites sur l'oxydation d'un alliage de niobium et de zinc (56). Thermodynamiquement, le zinc dont l'oxyde ZnO a une pression de dissociation de l'ordre de 10^{-21} atmosphère, se comporte avec l'oxygène de façon identique au nickel par rapport au niobium. Dans les produits formés, on trouve successivement l'oxyde de zinc, le niobate de zinc et le dioxyde de niobium.

2) Etude cinétique

Etant donné la complexité des produits formés, le phénomène ne suit pas une loi cinétique simple. Qualitativement, les courbes cinétiques *(figure VIII-6)* font apparaître un rapide et important gain de masse que l'on peut attribuer à une dissolution de l'oxygène et par suite à la formation du pentoxyde de diniobium.

Pour une pression d'oxygène de 180 torrs, ces gains de masse sont 4 à 5 fois plus importants que ceux obtenus avec la solution solide α et pour des durées d'oxydation de dix heures.

Après un temps d'oxydation de deux heures, la réaction se ralentit et l'allure des courbes devient parabolique. Ce phénomène s'interprète par la présence de plus en plus importante de l'oxyde de nickel à caractère protecteur en surface. Pour étayer cette conclusion, nous avons pu obtenir par microscopie électronique à balayage, une image de la surface des échantillons. Les figures VIII-7, VIII-8 et VIII-9 montrent l'aspect de la surface des échantillons oxydés respectivement vingt minutes, une heure trente et trois heures. Sur ces photographies correspondant à des grossissements de 36 000, on observe l'apparition et la croissance de germes qui tendent à recouvrir entièrement la surface de l'échantillon. Ces germes en surface qui apparaissent pour des temps où l'oxyde externe devient protecteur sont des germes d'oxyde de nickel. Une observation à un grossissement dix fois plus faible *(figures VIII-10, VIII-11 et VIII-12)* montre que ces germes font eux-mêmes partie d'un ensemble qui tend à évoluer au cours du temps et à recouvrir la totalité de la surface.

Figure VIII-4 x 240

—— NiO

—— alliage

Figure VIII-5 x 600

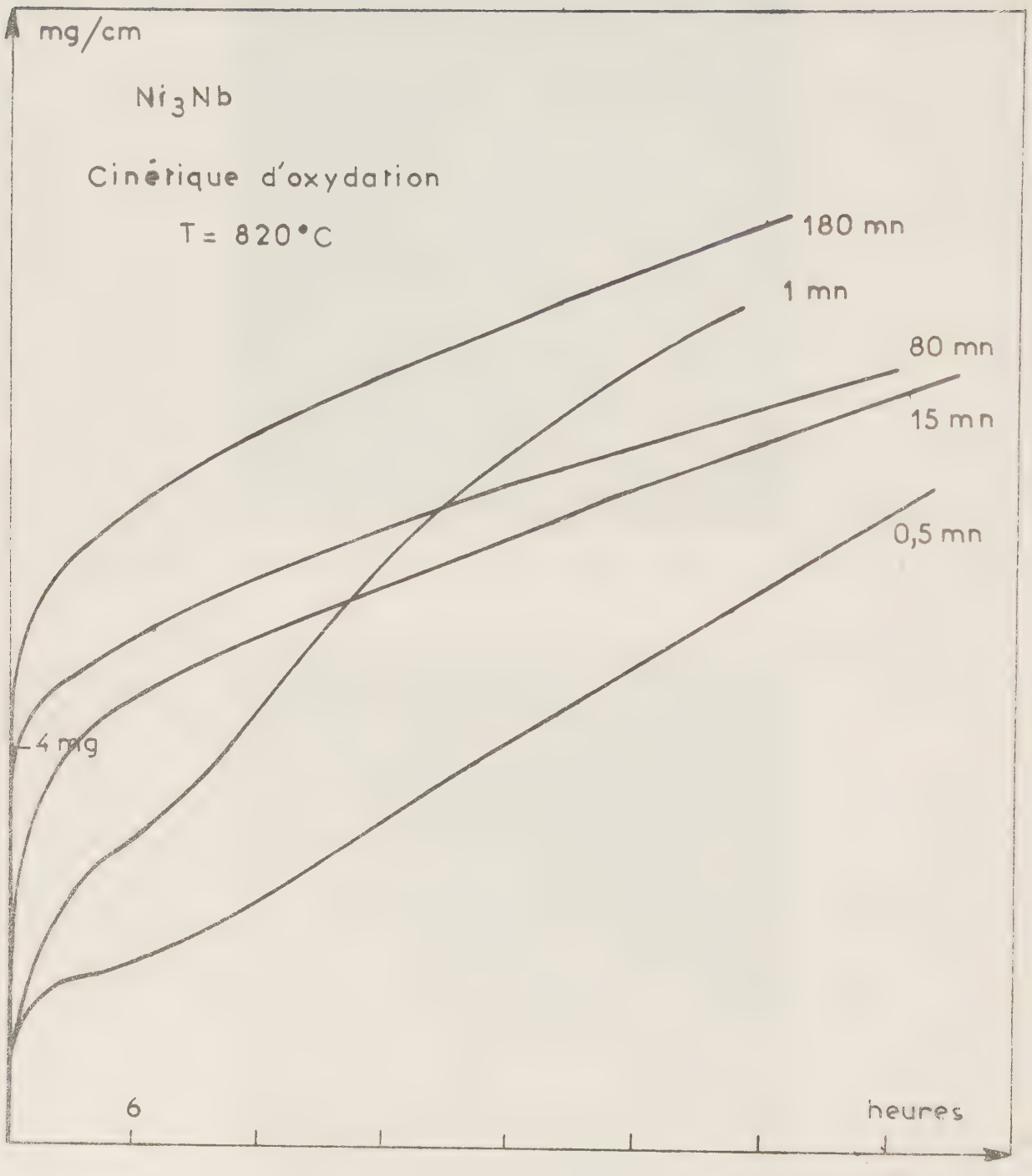

mg/cm
Ni3Nb
Cinétique d'oxydation
T = 820°C
180 mn
1 mn
80 mn
15 mn
0,5 mn
4 mg
6
heures

Fig. VIII.6

B - La pression d'oxygène est inférieure à 15 torrs

Deux expériences ont été réalisées sous une pression d'oxygène de 1 et de 0,5 torr.

1) Etude des produits formés au cours de l'oxydation

Pour des temps d'oxydation variables et allant jusqu'à trente six heures, ces examens radiocristallographiques *(figure VIII-13)* décèlent la formation du pentoxyde de diniobium (57), c'est-à-dire sous sa forme haute température et la phase nickel pur. On notera l'absence de l'oxyde de nickel et du niobate de nickel. L'échantillon oxydé ne présente d'ailleurs plus la couleur verte caractéristique de l'oxyde de nickel à cette température.

L'identification de la forme β pour le pentoxyde de diniobium conduit à formuler quelques remarques.

Le pentoxyde de diniobium présente une transformation allotropique au voisinage de notre température de travail. Cette transformation du type $\alpha \rightarrow \beta$ est irréversible. Or, nous avons signalé la présence de la phase β dans le seul cas où l'oxyde de nickel est absent dans les produits formés. Il semble donc que l'oxyde de nickel puisse stabiliser la forme basse température α qui normalement évolue irréversiblement vers la phase β.

2) Etude cinétique

Durant les six premières heures de l'oxydation, les courbes cinétiques évoluent de la même façon que les courbes hautes pressions. Au bout de ce temps, on enregistre une brusque accélération et la cinétique se poursuit par un régime linéaire. De telles cinétiques sont caractéristiques de l'oxydation du niobium pur (58) (59), et la partie linéaire s'interprète par un éclatement de la couche d'oxyde.

C - Influence de la pression d'oxygène

Au cours des premières heures, on observe une augmentation de la vitesse en fonction de la pression d'oxygène qui s'explique par le phénomène d'oxydation interne lié à la dissolution de l'oxygène dans l'alliage.

Figure VIII-7

Figure VIII-8

Figure VIII-9

Evolution de l'état de surface d'un échantillon de Ni_3Nb oxydé (x 36 000)

Dans la seconde période, la pression a également une influence sur les constantes de vitesse et sur la nature des produits formés. Nous avons en particulier constaté que l'oxyde de nickel qui assure un effet protecteur de plus en plus important sur les échantillons oxydés, à haute pression, n'apparaît plus sur les échantillons oxydés à basse pression.

En accord avec les observations microscopiques faites sur le développement de l'oxyde de nickel à la surface de l'échantillon, les conditions 2 et 4 impliquent une variation de la surface recouverte par l'oxyde de nickel en fonction du temps ; c'est d'ailleurs le résultat de nos observations microscopiques.

Les conditions 1 et 4 imposent une variation de cette même surface avec la pression d'oxygène.

Il s'ensuit que le degré de recouvrement de la surface de l'échantillon par les germes d'oxyde de nickel est une fonction du temps et de la pression d'oxygène. Pour des temps d'oxydation supérieurs à six heures et pour un intervalle de pression relativement faible (0 à 15 torrs), ce degré de recouvrement passe brusquement de 0 à 1. Cette remarque implique pour le degré de recouvrement une loi de pression de type homographique.

En conclusion, nous noterons l'importance que peut prendre l'influence de la pression sur la cinétique de corrosion d'un alliage. Dans le cas particulier de la solution solide β, il existe une pression critique comprise entre 15 et 80 torrs pour laquelle l'alliage résistera le mieux à la corrosion, car pour une telle pression, d'une part la croissance du pentoxyde de diniobium est relativement lente, et d'autre part il y a déjà une formation suffisante d'oxyde de nickel pour assurer un effet protecteur.

II - ALLIAGES NICKEL-NIOBIUM : PHASE γ

La solution solide γ cristallise dans un système quadratique (60) avec les paramètres suivants :

$a = 4,25$ Å $\qquad\qquad$ $c = 26,7$ Å

Cette solution solide se présente comme un matériau extrêmement dur et très friable. Aucune technique de tronçonnage ne nous a permis d'obtenir des échantillons de géométrie simple.

Pour assurer la comparaison des courbes cinétiques obtenues par oxydation, nous avons tenté d'utiliser des poudres avec une granulométrie comprise entre 200 et 300 microns.

En quelques minutes, l'échantillon est entièrement attaqué par l'oxygène et l'enregistrement des courbes cinétiques correspondantes est pratiquement impossible.

Aussi, nous avons dû reprendre cette étude en partant d'échantillons grossiers disposés dans une nacelle en quartz.

Les échantillons utilisés ont une teneur de 47 % en atomes de niobium.

A - Nature des produits formés

Après un temps d'oxydation de cinq minutes à 820°C et sous une pression de 76 torrs d'oxygène, les échantillons sont analysés par rayons X. Le spectre de la surface révèle la présence de différents composés :

- le pentoxyde de diniobium phase β
- le niobate de nickel
- la phase nickel pur.

Le spectre de l'oxyde de nickel et du pentoxyde de diniobium phase α apparaissent avec de très faibles intensités. Une coupe transversale de l'échantillon *(figure VIII-14)* montre une couche continue que l'on peut attribuer à une oxydation interne.

Dans les mêmes conditions expérimentales mais pour des temps d'oxydation de l'ordre de huit heures, le spectre de rayons X de la surface de l'échantillon n'évolue pratiquement pas.

Figure VIII-10

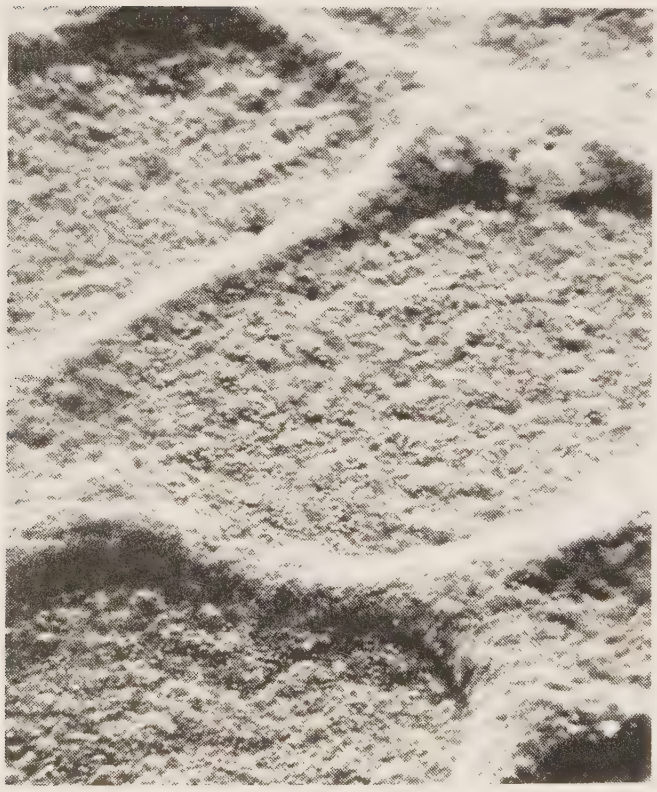


Figure VIII-11

Figure VIII-12

Evolution de l'état de surface d'un échantillon
de Ni_3Nb oxydé (x 3 600)

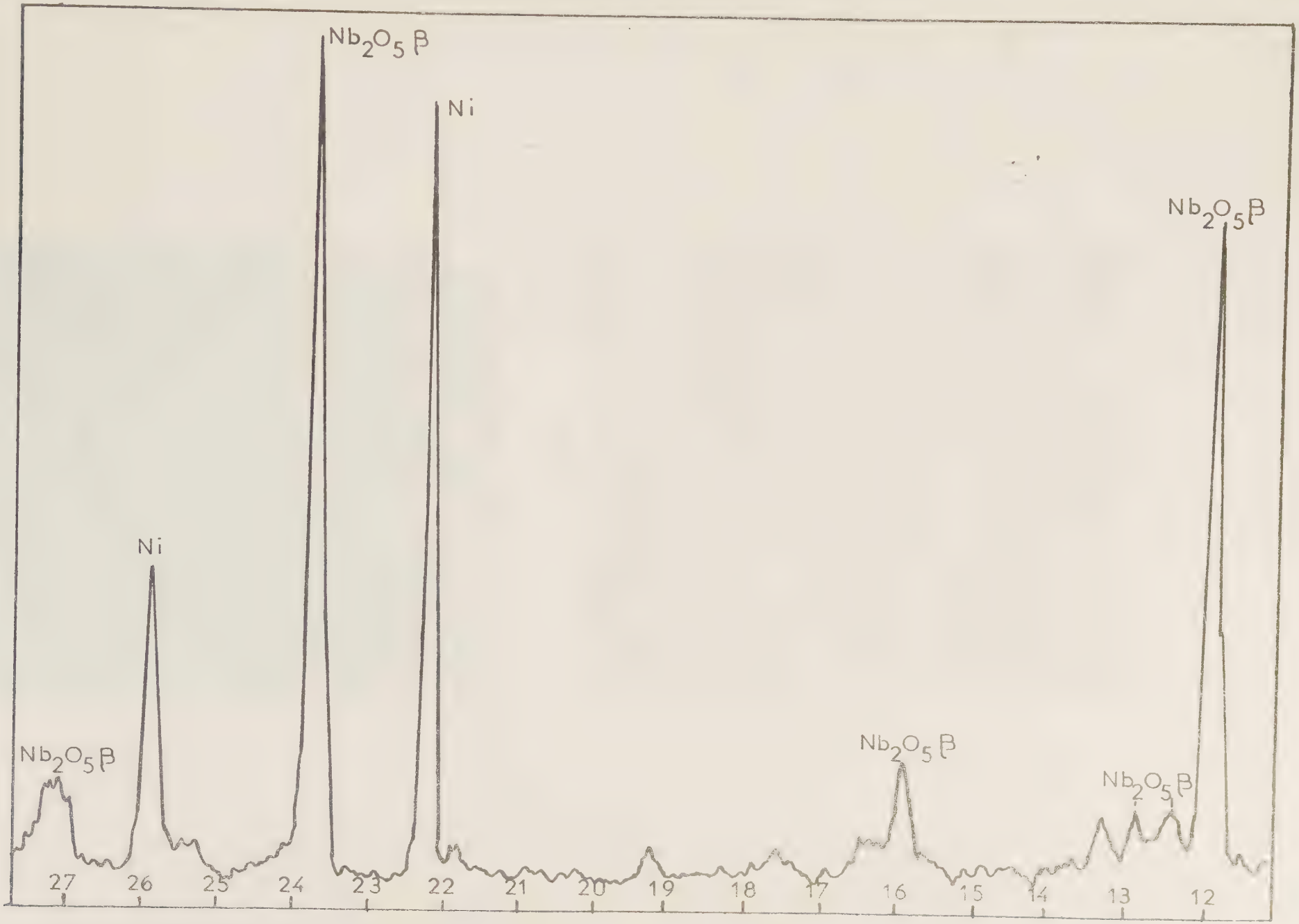

Nb_2O_5 β
Ni
Ni
Nb_2O_5 β
Nb_2O_5 β
Nb_2O_5 β
Nb_2O_5 β
27
26
25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12

Fig. VIII_13

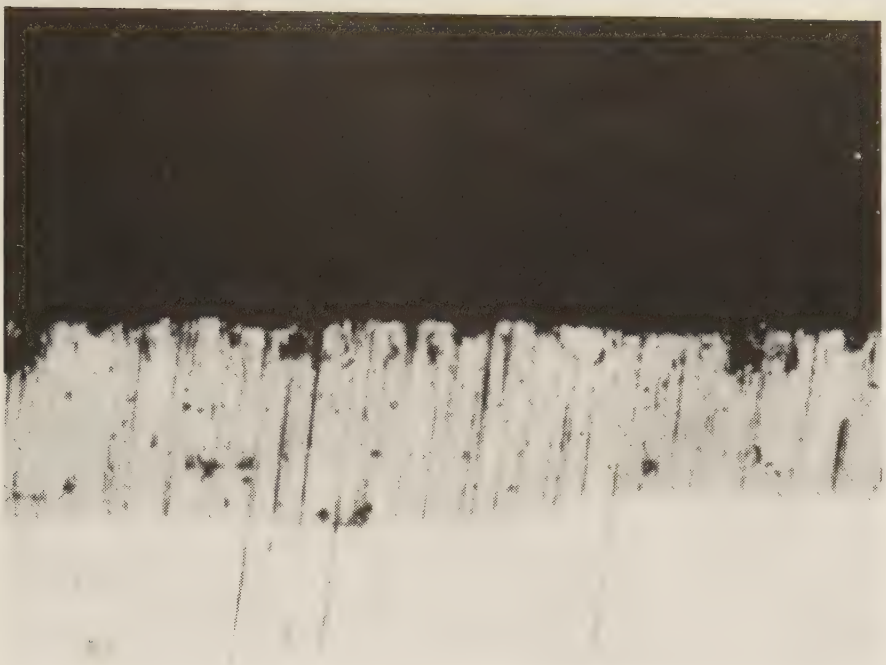


Figure VIII-14

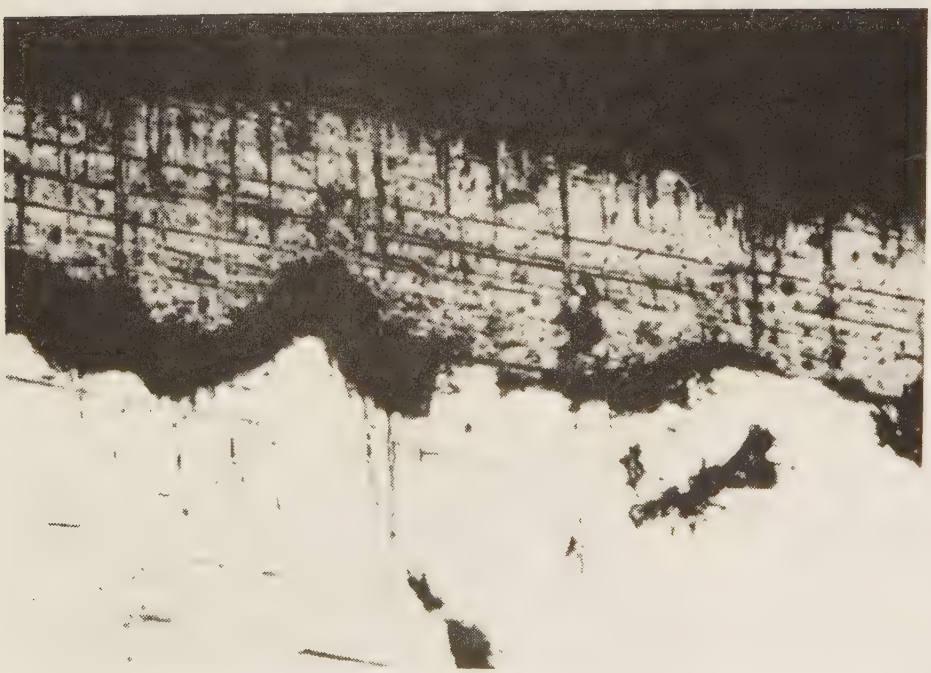


Figure VIII-15

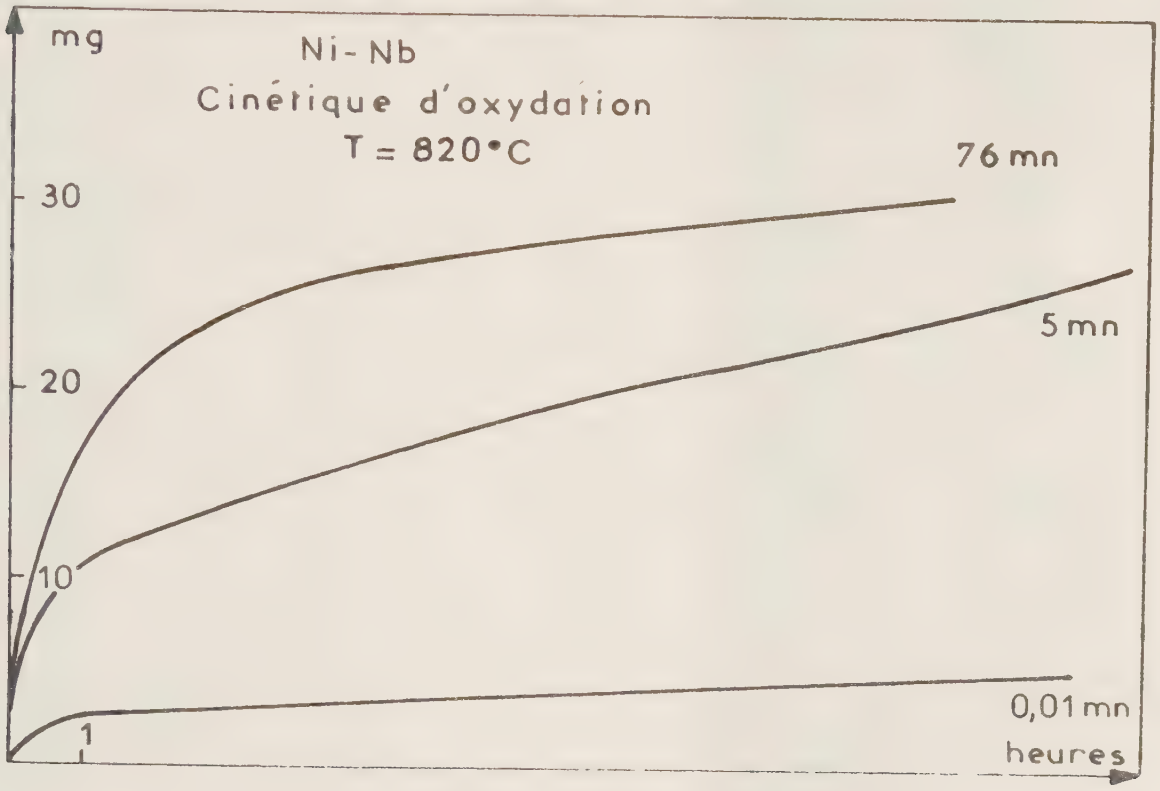

mg
Ni-Nb
Cinétique d'oxydation
T = 820°C
76 mn
5 mn
0,01 mn
30
20
10
1
heures

Fig. VIII-16

L'observation microscopique d'une coupe transversale fait apparaître un éclatement de la matrice métallique. La figure VIII-15 montre un aspect de la couche formée. Cette couche elle-même très friable s'est détachée de la matrice métallique au cours du polissage.

Avec des pressions d'oxygène de 5 et de 0,1 torrs, on ne décèle plus la présence de l'oxyde de nickel.

B - Aspect cinétique

Les courbes cinétiques d'oxydation ont été enregistrées pour des pressions d'oxygène de 76, 5 et 0,1 torrs *(figure VIII-16)*.

Du fait de l'éclatement de l'échantillon, ces courbes ne sont pas très significatives. On peut noter toutefois que pour des pressions élevées, il y a un léger effet protecteur qui peut être dû à la faible quantité d'oxyde de nickel présent. Du fait de la géométrie non définie des échantillons, on ne peut pas donner les lois vitesse-pression.

En conclusion, mis à part les propriétés mécaniques, le processus d'oxydation de la solution γ est très proche de celui de la solution solide β. Ce processus respecte les conditions thermodynamiques prévisionnelles que nous avons formulées, et confirme nos résultats acquis sur les solutions solides α et β.

- CONCLUSION -

Ce travail est une contribution à l'étude de la cinétique de réaction de l'oxygène sur des alliages monophasés.

Dans une première partie, théorique, nous avons repris les modèles antérieurement proposés pour les métaux purs. Ces modèles bien représentés par le saut élémentaire d'une particule diffusant dans le réseau cristallin, nous ont permis de mettre en évidence la formation de lacunes dans la matrice métallique si le produit formé est de type p à lacunes cationiques ou de type n à cations interstitiels.

Dès lors, nous avons envisagé la possibilité d'une diffusion des lacunes dans la matrice métallique et cela nous a conduits à formuler un nouveau modèle qui peut se décrire par les étapes suivantes :

- Adsorption du gaz
- Réaction d'interface externe (Interface Gaz - Produit formé)
- Diffusion dans le produit formé
- Réaction d'interface interne (Interface Produit formé - Matrice métallique)
- Diffusion dans la matrice métallique
- Réaction de "coeur"

Nous avons envisagé la réaction de "coeur" comme une réaction d'interface où la lacune diffusionnelle s'annihile. Cette annihilation qui traduit la consommation du métal peut se produire à une discontinuité du réseau ou au "coeur" de l'échantillon. Les lacunes interfaciales sont alors en équilibre avec un gaz de lacunes qui matérialise l'évidement créé à cet interface.

Ce modèle fait apparaître la possibilité d'un régime mixte de diffusion dans le produit formé et dans la matrice métallique. Par un traitement mathématique approprié, nous avons résolu ce problème.

Moyennant certaines hypothèses sur les ordres de grandeur relatifs des différents coefficients de diffusion, la solution mathématique permet d'une part de retrouver le résultat classique et l'expression de la vitesse d'oxydation d'un métal pour un cas pur de diffusion dans le produit formé, et d'autre part d'expliciter la vitesse d'un processus réglé par une diffusion dans la matrice métallique. Dans ce dernier cas, la pression du gaz est pratiquement sans influence sur la vitesse, mais celle-ci dépend de la concentration métallique. Ce résultat trouve une application directe à l'étude des monocristaux de métaux purs ou à l'étude des alliages.

Nous avons traité ainsi le problème de l'oxydation sélective des alliages binaires monophasés que l'on doit considérer comme des solutions solides à trois constituants : les deux métaux alliés et les lacunes métalliques. Nos résultats appliqués à l'étude des alliages nickel-platine se sont avérés satisfaisants.

Après avoir mis en évidence l'importance de la diffusion dans la matrice métallique, nous avons porté notre attention sur le deuxième milieu diffusionnel constitué par le produit formé.

Dans certaines conditions expérimentales et thermodynamiques, un alliage binaire peut en effet élaborer une phase constituée par la solution solide de deux oxydes. Si l'un des cations métalliques est en faible concentration, il apparaît comme une impureté dans le réseau et nous avons montré que la valeur de la charge du cation métallique constituant cette impureté, peut modifier les influences de pression et de température sur la constante de vitesse d'un régime pur de diffusion dans le produit formé.

Dans une deuxième partie, expérimentale, nous avons étudié la cinétique d'oxydation des alliages monophasés de nickel et de niobium.

Cette cinétique étant réglée par la nature des milieux diffusionnels, nous avons porté une attention particulière à l'examen et à l'analyse de la matrice métallique et des produits formés au cours de l'oxydation.

Nous avons pu ainsi, dans le cas de la solution solide α riche en nickel, mettre en évidence la présence d'ions Nb^{5+} dans la couche formée d'oxyde de nickel. Ce résultat nous a permis d'interpréter les variations de la constante de vitesse de cet alliage en fonction de la teneur en niobium dans l'alliage de départ.

Enfin des examens de surface, l'analyse des produits formés au cours de l'oxydation de la solution solide β, nous ont fourni les renseignements nécessaires à l'interprétation des courbes cinétiques en fonction de la pression d'oxygène. Nous avons pu rendre compte de l'évolution du comportement de l'alliage en présence d'oxygène; quand on augmente la teneur en niobium, on passe successivement de la phase α à la phase β et à la phase γ.

- ANNEXE 1 -

Considérons une solution solide métallique de substitution AB pour laquelle on a oxydation sélective de A par réaction avec l'oxygène. Si le produit formé est de type p à lacunes cationiques ou de type n à cations interstitiels, il y a création de lacunes à l'interface interne. L'alliage apparaît alors comme une solution solide à trois constituants : les lacuns et les deux éléments alliés.

Si nous définissons la fraction molaire de chaque constituant par

$$x_i = \frac{\text{nombre de sites occupés par l'élément } i \text{ et par unité de surface}}{\text{nombre total de sites par unité de surface}}$$

et si nous désignons par :

x_A la fraction molaire de A
x_B la fraction molaire de B
x_L la fraction molaire des lacunes

on a la relation :

$$x_A + x_B + x_L = 1$$

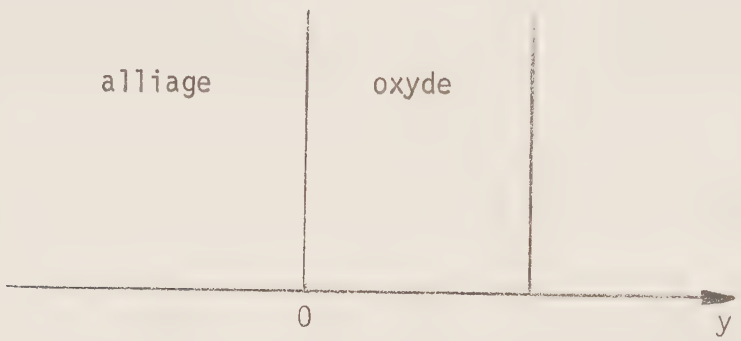
Si l'élément A est consommé à l'interface réactionnel par oxydation sélective, un régime de diffusion s'établit dans la matrice métallique et ce régime doit respecter la condition

$$dx_A + dx_B + dx_L = 0$$

A partir de cette relation, on constate qu'une variation de A ne permet pas de définir de façon univoque les variations de B et de L.

Pour résoudre ce problème, il y a lieu de reprendre les équations de diffusion et les potentiels chimiques de chaque élément.

Soit un milieu 1 constitué par l'alliage. Le sens de diffusion y des particules est défini par une direction perpendiculaire aux interfaces réactionnels et avec une origine à l'interface alliage-oxyde. Le sens positif choisi pour y est celui qui va de l'alliage vers l'oxyde.



La consommation de A à l'interface interne entraîne donc

$$\frac{\partial x_A}{\partial y} < 0$$

Pour exprimer le sens de diffusion de B, on applique la première loi de Fick au potentiel chimique μ_B de l'élément B.

Il vient, pour le flux de B :

$$\vec{J}_B = - D_B \frac{x_B \, C_{O(v)}}{RT} \frac{\partial \mu_B}{\partial y} \qquad (A\text{-}1)$$

avec $\mu_B = \mu_B^O + RT \, \mathrm{Ln} \, \gamma_B \, x_B$

γ_B représente le coefficient d'activité de B dans l'alliage au point d'abscisse y. Il peut être considéré comme fonction de x_A et x_B.

$C_{O(v)}$ désigne la concentration en sites par unité de volume.

L'expression A-1 s'écrit alors :

$$\vec{J}_B = - D_B \, x_B \, C_{o(v)} \left| \frac{\partial x_A}{\partial y} \frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} \frac{1}{\gamma_B} + \frac{\partial x_B}{\partial y} \left(\frac{1}{x_B} + \frac{1}{\gamma_B} \frac{\partial \gamma_A}{\partial x_B} \right) \right|$$

Le signe du flux de B dépend donc des dérivées partielles

$$\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B}$$

<u>1er cas</u> : $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} > 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} > 0$

au début de la réaction $\frac{\partial x_A}{\partial y} < 0$ et $\frac{\partial x_B}{\partial y} = 0$

donc $\vec{J}_B$ est positif et B diffuse dans le même sens que A.

La réaction se poursuit avec $\frac{\partial x_B}{\partial y} < 0$

$\vec{J}_B$ est la somme de deux termes négatifs ; aucun état stationnaire n'est possible.

<u>2e cas</u> : $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} > 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} = 0$

On a toujours une diffusion de B dans le même sens que A sans état stationnaire pour B.

<u>3e cas</u> ; $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} > 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} < 0$

B diffuse toujours dans le même sens que A ; l'état stationnaire pour B est possible si :

$$\left| \frac{1}{x_B} \right| < \left| \frac{1}{\gamma_B} \frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} \right|$$

4e cas : $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} = 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} > 0$

B ne diffuse pas.

5e cas : $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} = 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} = 0$

C'est le cas d'une solution idéale : B ne diffuse pas.

6e cas : $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} = 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} < 0$

B ne diffuse pas.

7e cas : $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} < 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} > 0$

B diffuse en sens inverse de A : aucun état stationnaire n'est possibl

8e cas : $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} < 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} = 0$

B diffuse en sens inverse de A : aucun état stationnaire n'est possibl

9e cas : $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_A} < 0$ et $\frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} < 0$

B diffuse en sens inverse de A : un état stationnaire est possible si

$$\left| \frac{1}{x_B} \right| < \left| \frac{1}{\gamma_B} \frac{\partial \gamma_B}{\partial x_B} \right|$$

En conclusion, nous remarquons que l'élément B peut diffuser dans les deux sens si la solution n'est pas idéale et qu'il n'y a pas de diffusion pour B si la solution est idéale.

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN et M. SOUSTELLE.- J. Chim. Phys., 1964, 61, 1 018.

(2) J. BESSON.- J. Chim. Phys., 1965, 62, 937.

(3) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN et M. SOUSTELLE.- J. Chim. Phys., 1966, 63, 1 049.

(4) J. BESSON et P. SARRAZIN.- J. Chim. Phys., 1967, 64, 852.

(5) J. BESSON et P. SARRAZIN.- J. Chim. Phys., 1968, 65, 1 957.

(6) P. BARRET.- C. R. Acad. Sci., 1968, 266 C, 168.

(7) J. BENARD.- Oxydation des métaux, T. 1, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 238.

(8) M. SOUSTELLE.- C. R. Acad. Sci., 1970, 270 C, 2 032.

(9) M. SOUSTELLE.- J. Chim. Phys., 1970, 67, 240.

(10) M. SOUSTELLE.- J. Chim. Phys., 1970, 67, 1 773.

(11) C. WAGNER.- Z. Phys. Chem., 1933, B 22, 181, d'après (9).

(12) M. SOUSTELLE.- Thèse, Grenoble, 1967.

(13) A. SHERMAN et H. EYRING.- J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2 661, d'après (9).

(14) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER et H. EYRING.- Theory of rate process, New-York, Mac Graw-Hill, Book Compagny, 1941, p. 190.

(15) M. MAGAT.- Mécanique ondulatoire et cinétique chimique. Edition de la revue d'optique théorique et instrumentale, Paris, 1955, p. 14.

(16) C.N. HINSHELWOOD.- The Kinetics of chemical change, Clarendon-Press, Oxford, 1962, p. 53.

(17) Th. WOLKENSTEIN.- Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs Masson et Cie, Paris, 1961.

(18) J. BENARD.- Oxydation des métaux, T.1, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 139.

(19) M. SOUSTELLE et R. LALAUZE.- C. R. Acad. Sci., 1972, 274 C, 1 972.

(20) M. LAMBERTIN, J.C. COLSON, D. DELAFOSSE.- C. R. Acad. Sci., 1971, 272 C, 267.

(21) F.A. KRÖGER.- The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publishing Compagny - Amsterdam, 1964, p. 313.

(22) P. BARRET.- C. R. Acad. Sci., 1970, 271 C, 893.

(23) P. BARRET.- C. R. Acad. Sci., 1970, 272 C, 1 917.

(24) M. SOUSTELLE et R. LALAUZE.- Société de Chimie Physique, Dijon, 15 mai 1971.

(25) M. SOUSTELLE et R. LALAUZE.- Oxydation of metals (sous presse).

(26) P.V. DANCKWERTS.- Trans. Faraday Soc., 46 (1950), 701.

(27) J. CRANCK.- The Mathematics of diffusion, Oxford, Clarendon Press (1957), p. 9

(28) F.A. KRÖGER.- The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publishing Company - Amsterdam, 1964, 327.

(29) O. KUBASCHEWSKI et O. VON. GOLBECK.- J. Inst. Metals, 76, 255 (1949).

(30) D.E. THOMAS.- J. Inst. Metals, 76, 738 (1949), d'après WAGNER (33).

(31) O. KUBASCHEWSKI et O. VON GOLBECK.- J. Inst. Metals, 76, 740 (1949), d'après WAGNER (33).

(32) D.E. THOMAS.- Trans. AIME, 191, 926 (1951), d'après WAGNER (33).

(33) C. WAGNER.- J. Electrochem. Soc. (1952), 99, 369.

(34) E.R. JETTE et F. FOOTE.- J. Chem. Phys., 1, 29 (1933), d'après WAGNER (33).

(35) C. WAGNER et K. GRÜNEWALD.- Z. Physick. Chem., B, 40, 455 (1938), d'après WAGNER (33).

(36) H.H. VON BAUMBACH et C. WAGNER.- Z. Phys. Chem., B, 24, 59 (1934).

(37) M. SOUSTELLE et R. LALAUZE.- Journée d'étude sur la cinétique hétérogène, Société de Chimie-Physique, Grenoble, 30 novembre 1972.

(38) P. KOFSTAD.- High Temperature Oxidation of Metals, John Wiley and Sons, I.N.C., Londres, 1966, p. 266.

(39) K. HAUFFE et C.H. GENSCH.- Z. Phys. Chem., 195 (1950), 116, d'après P. KOFSTAD (38).

(40) K. HAUFFE et A.L. VIERK.- Z. Phys. Chem., 196 (1950), 160, d'après P. KOFSTAD (38).

(41) E.J.W. VERWEY, P.W. HAYMAN et F.C. ROMEYN.- Chem. Weekblad, 44 (1948), 705, d'après P. KOFSTAD (38).

(42) K. HAUFFE et H. PFEIFFER.- Z. Electrochem., 56 (1952), 390, d'après P. KOFSTAD (38).

(43) K. HAUFFE et J. BLOCK.- Z. Phys. Chem., 198 (1951), 232, d'après P. KOFSTAD (38).

(44) K. HAUFFE.- Z. Metalkunde, 42 (1951), 34.

(45) L. HORN.- Z. Für. Metall., (1949), 40.

(46) O. KUBASCHEWSKI et A. SCHNEIDER.- J. of Institute of metals, 71.1 (1948), 403.

(47) O. KUBASCHEWSKI et B.E. HOPKINS.- Oxidation of Metal and Alloys, Butterworths Scientific Publications, Londres (1953), p. 197.

(48) VOITOVICH.- Zh. Fiz. Khim., (1964), 38 (17), 2 954.

(49) J. DUERDEN et W. HUME-ROTHERY.- J. Less. common. Metals, 11 (1966), 381.

(50) M. SOUSTELLE et R. LALAUZE.- Journées d'étude sur la cinétique hétérogène, Société de Chimie-Physique, Saint-Etienne, 17 novembre 1971.

(51) M. SOUSTELLE et R. LALAUZE.- Assemblée Annuelle de la Société Chimique de France, Lille, 18 mai 1972.

(52) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS.- La Thermochimie en métallurgie, Gauthier-Villar Paris, 1964.

(53) H.J. GOLDSMITT.- Metallurgica (1960), 62, 211.

(54) PILSEVA et al.- Zhur. Neorg. Khim., 3, 1626 (1958), d'après Fiches A.S.T.M..

(55) FREVEL et RINN.- Anal. Chem., 27, 1 329 (1955), d'après Fiches A.S.T.M..

(56) MEUSSNER et GOODE.- Prog. Rept. 1, July 1, 1960, The Zinc-base coating for niobium, "NRL Report 5 550, d'après P. KOFSTAD (38).

TABLE DES MATIERES

Première partie : CINETIQUE DE REACTION DE L'OXYGENE SUR DES ALLIAGES

CHAPITRE I — Généralités sur les réactions hétérogènes du type M + G MG

- *Théorie classique*
- *Théorie des sauts élémentaires*

CHAPITRE II — Les réactions de "coeur"

- *La réaction de coeur*
- *Influence de la pression sur la réaction de coeur*

CHAPITRE III — Cinétique d'oxydation d'un métal : influence de l'auto-diffusion du métal

- *Conditions d'équilibre aux interfaces*
- *Le régime mixte de diffusion*
- *Résolution du système*

CHAPITRE IV — Application du modèle de diffusion mixte à l'étude de l'oxydation sélective des alliages

- *Modèle de Wagner*
- *Modèle de diffusion-mixte*

CHAPITRE V — Cinétique d'oxydation d'un alliage formant une solution solide de deux oxydes

- *Influence de la pression et de la température*

.../...

Deuxième partie : ETUDE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES MONOPHASES DE NICKEL ET DE NIOBIUM PHASE α, β ET γ

CHAPITRE VI Préparation des alliages - Dispositifs expérimentaux

CHAPITRE VII Etude de l'oxydation des alliages nickel-niobium, Phase α

- *Conditions thermodynamiques de l'oxydation*
- *Etude des produits formés*
- *Etude cinétique*

CHAPITRE VIII Etude de l'oxydation des alliages nickel-niobium, Phase β et γ

- *Etude des produits formés*
- *Etude cinétique*

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale